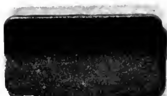



BIBLIOTECA NAZIONALE VITT. EMANUELE
201
38 A
6







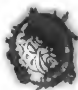


MANUALE

DI

CHIMICA ANALITICA







MANUALE

DI CHIMICA ANALITICA

INORGANICA

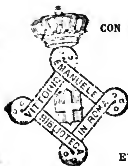
QUALITATIVA E QUANTITATIVA

DI

GIUSEPPE OROSI

Professore di Chimica medica e farmaceutica nella R. Università di Pisa
Professore onorario del R. Istituto di Studj superiori pratici,
e di perfezionamento di Firenze

PARTE 3ª — **Pratica analitica**



CON MOLTE FIGURE INTERPOSTE NEL TESTO



FIRENZE

EUGENIO E F. CAMMELLI EDITORI-LIBRAI

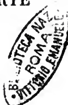
Piazza della Signoria

1871.

Prato Tip. Giachetti, Figlio e C[i]

SOMMARIO DELLA TERZA PARTE

PRATICA ANALITICA



TOSSICOLOGIA CHIMICA GENERALE



PARTE TERZA

PRATICA ANALITICA

Procedimenti d'Analisi qualitativa e quantitativa

PRATICA ANALITICA



GAS—VAPORI

Classificazione analitica

GAS — E VAPORI.

I gas, o i corpi vaporosi diversificano notabilmente fra loro, secondochè a contatto dell' aria, e riscaldati:

1° - Sono combustibili — o non lo sono;

2° - Se sono assorbiti dalla potassa;

3° - Se sono coloriti, o incolori;

4° - Se spandono fumi a contatto dell' aria umida.

La suscettibilità ad ardere (con fiamma più o meno caratteristica) ovvero il non essere forniti di tal proprietà dà luogo a due grandi classi comprensive di tutti, cioè:

1° Dei gas incombustibili;
2° Dei gas combustibili.

Puossi agevolmente constatare se un gas appartiene all' una, o all'altra categoria, introducendone una certa quantità dentro un tubetto chiuso da un lato, ed appressando una fiaccoletta all' orifizio aperto del tubo. — Ora è da notare, che comunque non sieno suscettibili di combustione, pure due gas si differenziano immantinente da tutti gli altri, e questi sono:

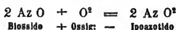
Il gas Ossigeno;

Il gas Protossido d'azoto.

I quali abbenchè incombustibili, pure ravvivano grandemente la combustione dei corpi accesi; e questo non solo, ma possono pure riaccendere una fiaccoletta già

estinta, purchè presenti sempre un qualche punto del suo lucignolo in ignizione.

Un altro gas, il biossido d'azoto, produce immediatamente dei vapori rossi a contatto dell'aria, in virtù della reazione



$$2\,AzO + O^2 = 2\,AzO^2$$

Biossido + Ossig: — Ipoazotido

Indipendentemente dalle sopraccennate proprietà la 1ª Classe, cioè, dei corpi non combustibili, si specifica in varj gruppi e sezioni, come segue, cioè :

1ª Sezione – **Gas non assorbiti dalla Potassa**

2ª Sezione – **Gas assorbiti dalla Potassa.**

Veggasi il prospetto seguente

1° GAS NON INFIAMMABILI

Sezione	Gruppo	Gas
1ª Sezione – Gas non assorbibili dalla soluzione di Potassa	Gruppo unico	**1 - Ossigeno**
		2 - Protossido d' azoto
		3 - Biossido d' azoto
		4 - Azoto
2ª Sezione – Gas assorbibili dalla soluzione potassica	1° Gruppo incolori	**1 - Ammoniaca**
		2 - Acido solforoso
		3 - Acido carbonico
		4 - Cloruro di carbonilo
		5 - Cloruro di cianogeno
	2° Gruppo coloriti	**1 - Cloro**
		2 - Acido ipocloroso
		3 - Acido cloroso
		4 - Acido ipoclorico

Gas scoloriti e fumanti a contatto dell'aria umida
Non inflammabili

Gruppo	Gas	
3° Gruppo	**1 - Acido cloroidrico**	assorbibili dalla soluz: potassica
	2 - Acido bromoidrico	
	3 - Acido jodoidrico	
	4 - Fluoruro di silicio	
	5 - Fluoruro di boro	
	6 - Cloruro di boro	

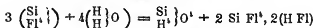
Particolarità

a - Tutti i corpi del 2° gruppo *(Cloro, Acido ipocloroso etc.)* attaccano il mercurio, e quindi non possono formare subbietto di esperienze a contatto di questo metallo. — Questi gas, già lo notammo, sono coloriti.

b - Se il gas (incombustibile) fosse incoloro, assorbibile dalla potassa, e spandente vapori più o meno densi all' aria, apparterrà esclusivamente alla famiglia del 3° gruppo, cioè:

Degli acidi o dei composti binarj	Cloroidrico.	non attacca il mercurio
	Bromoidrico . . .	attaccano il mercurio
	Jodoidrico etc. .	attaccano il mercurio
	Fluoruro borico . .	carbonizza la carta
	Fluoruro di silicio.	dà Silice gelatinosa (1)
	Cloruro di boro .	dà Acido borico, e cloroidr: (2)

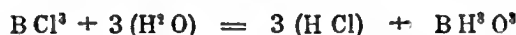
(1) Se incontra l' acqua, giusta la reazione



$$3\left(\begin{matrix}Si\\Fl^4\end{matrix}\right) + 4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big) = \begin{matrix}Si\\H^4\end{matrix}\Big\}O^4 + 2\ Si\ Fl^4, 2(H\ Fl)$$

Fluoruro silicico — Acqua — Ac: silic: — Acido idrofluosilicico

(2) Se incontra l' acqua, giusta la reazione



$$B\,Cl^3 + 3\,(H^2\,O) = 3\,(H\,Cl) + B\,H^3\,O^3$$

Clor: bor: — Acqua — Acido cloroidr: — Ac: borico

2° GAS COMBUSTIBILI

1ª Sezione — Gas assorbibili dalla soluzione potassica		
	Gas acidi	1 - Acido solfidrico
		2 - Acido selenidrico
		3 - Acido telluridrico
	Gas alcalini	1 - Metiliaca o Metilammina
	Gas neutri	1 - Cianogeno
		2 - Etere metilico

2ª Sezione — Gas non assorbibili dalla soluzione potassica

- Gas producenti per combustione un acido generalmente energico
  1. Cloruro metilico
  2. Fluoruro di metilo
  3. Idrogeno fosforato
  4. Idrogeno arsenicale
  5. Siliciuro d'idrogeno
  6. Idrogeno antimon: + H
- Gas che brucian danno dell'acido carbonico — Reagente l'acq: di calce in eccesso
  1. Ossido di carbonio
  2. Gas dei paduli
  3. Metilo
  4. Idruro d'Etilo
  5. Gas oliofaciente
  6. Etilo
  7. Acetileno
  8. Propileno
  9. Idruro di Propilo
  10. Butileno
  11. Idruro di butilo
  12. Aglileno

Ora, se il gas è combustibile (ben s'intende mescolato all'aria, ovvero a contatto di essa, ed a temperatura bastantemente elevata) e che di sua natura *sia acido,* quel gas apparterrà esclusivamente al 1° gruppo; (sarà l'uno, o l'altro dei seguenti) cioè:

Acido solfidrico.	*bruciando depong:*	Zolfo giallo
Acido selenidrico		Selenio rosso
Acido tellurìdrico		Telluro nero

Il solo gas alcalino e combustibile conosciuto finora è la Metilammina.

Quanto al colore più o meno caratteristico della fiamma dei varj gas combustibili, osserverassi che ardono

L'Idrogeno	con fiamma	pallida
L'Ossido di carbonio	» »	azzurrognola
Il Cianogeno	» »	purpurea
Il Cloruro di metilo	» »	verde sugli orli
L'Acetileno, Il Butileno, Il Propileno e gli altri		splendida bianca

Questi carburi tutti affumicano i tubi in cui si fa l'esperienza pel carbone divisissimo che se ne separa.

Il siliciuro d'idrogeno (generalmente non puro) arde spontaneamente, e deposita della silice.

L' idrogeno fosforato arde per lo più spontaneamente con fiamma splendida, e depone del fosforo rossiccio sulle pareti del tubo.

La prova dell' assorbimento della potassa, si pratica introducendo un poco della sua soluzione nello interno del tubo che contiene il gas sul mercurio, mediante una pipetta ricurva adattata. — Se il gas è assorbibile, il mercurio della piccola tinozza su cui si fa la esperienza gradatamente sale nel tubo. — Ora, può lo assorbimento per alcuni gas verificarsi soltanto dipendentemente dalla solubilità del gas nell' acqua della soluzione potassica, e non altrimenti in virtù del reagente alcalino. — Tali sono per esempio:


La Metiliaca — o Metilammina $= \left(\begin{matrix} CH^3 \\ H \\ H \end{matrix} \right\} Az$


L'Etere metilico (infiammabilissimo) $= \left(\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \right\} O$

Determinata per queste cognizioni sperimentali la classe ed il gruppo al quale un dato gas appartiene, potrà lo studioso definitivamente riconoscerne la vera natura con quelle ulteriori ricerche differenziali, che servono a caratterizzare specificamento l' uno dall' altro composto, specialmente dopo averne determinata la soluzione nell' acqua o altrimenti. — Allo studio chimico dei varj gas, si connettono:

Le determinazioni della lor densità;
La risoluzione analitica nei loro principii costituenti;
I processi eudiometrici per combustione etc. etc.

(Vedi meglio opportunamente alle generalità già esposte, Densità, — Eudiometro etc: ed ai processi speciali).

I Gas non infiammabili ed assorbibili dalla potassa, così semplicemente considerati, sono quindici, cioè:

1. Acido Cloroidrico
2. Acido Bromoidrico
3. Acido Jodoidrico
4. Fluoruro di silicio
5. Fluoruro di boro
6. Clorur̄o borico
7. Acido clorocarbonico
8. Acido solforoso
9. Acido azotoso
10. Perossido di cloro
11. Acido cloroso
12. Acido ipocloroso
13. Cloro
14. Acido carbonico
15. Cloruro di cianogeno

Osservazioni — I primi 11 gas arrossano la carta di tornasole umida. — L'acido ipocloroso, ed il cloro la imbiancano affatto. — L'acido carbonico vi reagisce pochissimo. — Il cloruro di cianogeno non vi esercita effetto. — I primi sei gas fumano molto a contatto dell'aria, e questa particolarità già venne precedentemente avvertita.

Del resto sono proprietà singolarmente caratteristiche dei prenominati gas, le seguenti, cioè: per es:

Il Cloro { non produce effetto nel gas cloroidrico; separa il Bromo fumoso dal bromoidrico; separa lo Jodio violetto dall'jodoidrico.

L'Acido solforoso ha odore forte, caratteristico, e notissimo come di zolfo che arde.

A contatto dell'ossido pulce di piombo è assorbito con formazione di solfato piombico.

Degli altri composti, cioè degli ossidi, e acidi del cloro, come del cloro istesso, e del fluoruro silicico, e del cloruro di boro, come dell'acido carbonico, dicemmo precedentemente. — Essi sono caratterizzati come avvertimmo:

a - Dal colore — dall'odore;
b - Dalla efficacia loro discolorante;
c - Dalla decomponibilità a contatto dell'acqua.

Tra i varj gas *non assorbibili dalla potassa, ed infiammabili*, notansi per significantissime proprietà differenziali:

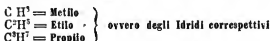
Il gas illuminante / Il gas oliofacente } diversi per questo, che

il primo, cioè il gas illuminante non riceve sensibile influenza, se si mescola a qualche poco di gas cloro sull'acqua; mentre il secondo, cioè il gas oliofaciente, nelle sopraccennate condizioni, è condensato, e ridotto in gocce oleose insolubili nell'acqua. — Ancora è da vedere che:

Il Gas illuminante è insolubile nell'Acido solforico fumante:

Il Gas oliofacente è assorbito { dall'Acido solforico sudd: dal Percloruro d'antimonio

Difficile è del resto la constatazione dell'uno e dell'altro gas, se sieno commisti; e più difficile ancora se la mistione sia complessa degli altri gas, come:

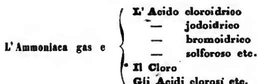


$C H^3$ = Metilo
C^2H^5 = Etilo
C^3H^7 = Propilo
} ovvero degli Idridi correspettivi

L'Idrogeno arsenicale arde fumoso spandendo odore agliaceo, ed è estremamente venefico. — Sospettandone la esistenza procedi cautissimo.

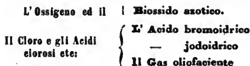
L'Idrogeno antimoniale arde similmente. — Entrambi questi gas si differenziano con quei procedimenti che sono altrove descritti. *(Vedi Arsenico, Antimonio).*

Nel caso della promiscuità di varj gas, è da aversi in particolare riguardo la loro compatibilità, o la possibilità di trovarsi insieme senza scomporsi (1). Infatti non possono darsi miscugli contenenti:



L'Ammoniaca gas e {
L' Acido cloroidrico
— jodoidrico
— bromoidrico
— solforoso etc.
Il Cloro
Gli Acidi clorosi etc.

Similmente, non possono trovarsi insieme



L'Ossigeno ed il | Biossido azotico.

Il Cloro e gli Acidi clorosi etc: {
L' Acido bromoidrico
— jodoidrico
Il Gas oliofaciente

ed i composti idrogenati del zolfo, del selenio, del telluro, del fosforo, e dell' arsenico.

I gas che formano subbietto di esame analitico qualitatlvo, o quantitativo, provengono direttamente dalle sostanze atte a svolgerli o per riscaldamento, o per influenza dl reagenti; ovvero esistono per ipotesi già raccolti in serbatoj, dai quali fannosi passare successivamente nei varj tubi per le relative esperienze. — Siffatti

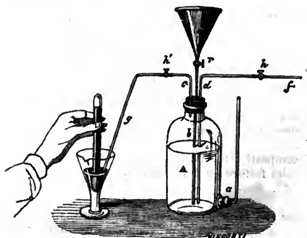
(1) Vedi anche a pagine 241.

travasamenti si possono effettuare agevolmente mediante l' acqua sul bagno pneumato-chimico, quando si tratta di gas sui quali essa non abbia influenza; e debbonsi operare sul bagno a mercurio per gli altri, eccettuati quelli che sono valevoli ad attaccare questo metallo, o che sono da esso scomposti.

Se non che, possono presentarsi due difficoltà in questa sorta di operazioni, e cioè:

1°-Che si possa operare sopra il mercurio, stante la piccolezza relativa delle ordinarie tinozzette di questo metallo;

2°-Che si voglia raccogliere nei tubi della esperienza una determinata quantità di gas, senza spostare ne il serbatojo in cui si trova raccolto, nè la campanetta in cui vuolsi ridurre. — Ancora spesso fa d' uopo che si possa agitare il gas coi reagenti opportuni, senza perdita possibile, e dopo tale promiscuità può occorrere di misurarlo esattamente, fuor del contatto del reagente col quale agitossi.



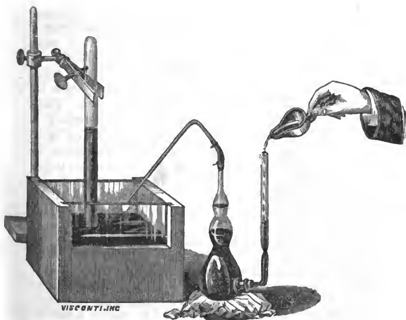
A tali emergenze della pratica sovvengono ciascuno in modo diverso, i due piccoli apparecchi che descriviamo.

f - Tubo di comunicazione dello apparecchio col serbatojo del gas, o la sua sorgente.

A - Boccia con mercurio, o acqua, faciente le voci di un gasometro.

a - Tubo connesso col recipiente, — questo tubo se piegasi in basso dà esito al mercurio, o all'acqua, ed in tal caso, il gas che vuolsi raccogliere entra a proporzione nel serbatojo A. — Rigirando questo cannello, la entrata del gas necessariamente si arresta.

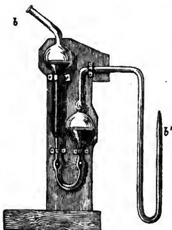
Ora, dato che vogliasi far passare nella provetta tenuta dalla mano una misurata quantità di gas, essendo già chiusa la cannella *h* ed aperta *h'* si fa discendere giù dall'imbuto misuratamente il mercurio, o l'acqua, ed allora il gas di necessità riducesi nella campanetta sopraccennata.



Alquanto simile è il modo d'agire dell'altro piccolo apparecchio a mercurio che qui riportiamo. — Esso non ha quasi bisogno di illustrazioni .

Infatti; agevolmente si comprende, come essendo la boccia ripiena di mercurio, se pongasi in comunicazione con la sorgente del gas, e diasi esito al mercurio, girando in basso il tubo verticale, il gas entreravvi a proporzione che il mercurio se n' esce. Raccolta così la quantità del gas che si vuole, girarsi in alto il cannello d' uscita, e la intromissione si arresta. La spinta del contenuto gas da questa boccia (chiusa al bisogno da un caouthouc) verso la campanetta della esperienza, si consegue versando, come si vede, del nuovo mercurio nel recipiente.

Pipetta di Doyere — o di Ettling



Per servirsi di questo strumento, fa d' uopo empierlo di mercurio fino alla sua capacità capillare, tanto che il metallo esca dal suo sottile orifizio. — Così disposto, portasi sotto il mercurio del bagno la parte sottile dello strumento, e si introduce a traverso di esso fino su in alto della campanetta in cui si trova raccolto il gas che vuoisi mediante la pipetta asportare. — Allora si aspira dall'orifizio grande dello strumento, così che il mercurio salendo in senso opposto per le cavità globulari della pipetta, lasci dietro a se un vuoto, che immantinente riempie il gas della campanetta. — Quando del proposto gas si è raccolto nella pipetta quel numero di centimetri cubici, o quella quantità che fa d'uopo, si abbassa verticalmente la pipetta nel bagno a mercurio, così che il suo orifizio capillare si trovi al disotto del mercurio, il quale entra dietro al gas nel tubo istesso, e lo chiude. Allora si trae la pipetta del bagno, si chiude con un dito l' orifizio della branca *b*, si porta sotto

la campanetta, o il tubo in cui vuolsi far passare il gas, si rimuove il dito, ed allora la colonna del mercurio abbassandosi per livellarsi, spinge la totalità del gas dalla pipetta nel tubo, senza che se ne possa disperdere una qualunque piccola quantità.

Del Gas illuminante — Esercizi varj

Diamo ora un saggio dei procedimenti analitici ai quali si suole assoggettare un miscuglio di gas diversi, ed a mo' d'esempio prendiamo ad esaminare sommariamente la composizione del gas illuminante. — Questo prodotto, è molto complesso, inquantochè prescindendo da alcuni carburi d'idrogeno che vi esistono in tenuissima quantità, compongonlo ordinariamente:

1. L'Idrogeno libero	5. L'Acido carbonico
2. Il Gas oliofac:, e varj carburi	6. Il Solfido idrico
3. Il Carburo d'idrog: tetraidrico	7. L'Ammoniaca
4. L'Ossido di carbonio	8. L'Ossigeno e l'Azoto

I quali ultimi derivano dall'aria atmosferica degli apparecchi (1). — Oltre ai corpi ivi citati, i carburi cui sopra alludemmo, e che esistono nel gas illuminante nella proporzione di 5 a 8 centesime parti della quantità del gas oliofaciente che vi si ammette, sono i seguenti, cioè:

Etileno . . .	C^4H^4	Butileno . .	C^4H^8
Acetileno . .	C^2H^2	Amileno . .	C^5H^{10}
Carburi. . .	$C^{2n}H^n$	Benzina. . .	C^6H^6
Propileno . .	C^3H^6	Carburi varj	

Qualitativamente puossi tal gas esaminare siccome segue, cioè:

Constatasi la presenza dell'ammoniaca e dell'idrogeno solforato (solfidrato d'ammoniaca, con eccesso o di solfido, o d'ammoniaca) obbligando il gas a passare in una quantità relativamente grande, per la capacità di una campana munita nella sua parte superiore di una tubulatura cui è annesso un beccuccio, o bruciatore dal quale

(1) Vedi a pagina 245.

esce il gas che sotto una certa pressione passa per la campana. In questa si sospendono delle cartoline di laccamuffa lievemente arrossata, e ad una certa distanza qualche altra cartolina preparata con una soluzione di acetato di piombo.

Il colore della carta di laccamuffa ripristinerassi dal rossigno all'azzurro, se il gas contiene dell'ammoniaca.

La carta bianca preparata con lo acetato di piombo diventerà più o meno bruna se il gas contenga dell' idrogeno solforato.

L'ossigeno verrà manifestato introducendo una certa quantità del gas che si sottopone all'esame dentro un tubo da saggi, facendovi entrare una qualche bolla di bissido d'azoto, per la promiscuità del quale, se il gas contenga una benchè minima traccia di ossigeno, appariranno alcuni vapori rossi d'ipoazotido che sono affatto caratteristici.

L'acido carbonico verrà dimostrato dalla torbidezza che il gas produce in una limpida soluzione di calce *(Acqua di calce)*, ovvero in una soluzione di sotto-acetato di piombo.

Siffatte esperienze debbonsi condurre sopra il bagno a mercurio.

I carburi d'idrogeno dei quali dicemmo, naturalmente premettonsi come esistenti, inquantochè sono proprj della stessa natura del gas illuminante.

Diamo ora un cenno del procedimento analitico per quantità, che puossi adottare per la valutazione di questi varj prodotti.

1° - **L'Acido carbonico.** — Introdotto un certo volume del gas dentro una campanetta posta sopra il mercurio, ed il volume del gas misurato esattamente tenendo conto della temperatura e della pressione barometrica (*Vedi pag. 219 e seg.*), vi si immerge un pezzetto di potassa caustica, che previamente si fonde e si attacca ad un filo di platino come a un supporto. — La introduzione di questa potassa fassi dal basso in alto a traverso il mercurio. — Si fa durare il contatto 2 o 3 ore, quindi si ritrae la potassa, e si misura il gas residuale.

Quanto del primitivo volume è scomparso, rappresenta l'Acido carbonico che vi preesisteva.

2° - L'Ossigeno. — Similmente, tenendo conto della temperatura, della pressione barometrica e della umidità si misura un'altro volume del gas, e vi si introduce un bastoncello di fosforo, e vi si lascia a contatto per circa 24 ore; dopo di che si ritrae, e dalla diminuzione del volume hassi la quantità dell'ossigeno contenuto. *(Vedi in appresso un altro modo di valutare l'ossigeno)*.

3° - Il Gas oliofaciente ed i Carburi d'idrogeno gravi. — Lo assorbente che puossi adoprare per questi prodotti, è l'Acido solforico fumante o di Nordhausen.

Misurata al solito una certa quantità del proposto gas, vi si introduce un frammento di coke bene imbevuto dell'acido solforico summentovato. Dopo il contatto durato per qualche tempo, si ritrae il coke, (anche in questa esperienza affidato ad un filo di platino); ma prima di tener conto della diminuzione di volume subìta dal gas, fa d'uopo introdurvi nel modo che già fu detto un pezzetto di potassa, la quale assorba il vapore dell'acido solforico ivi diffuso e che notabilmente influisce sullo accrescimento di quel volume, in grazia della sua naturale volatilità.

La diminuzione complessa del volume iniziale subìta dal gas, indica la quantità dei summentovati carburi d'idrogeno gravi, esistenti nel gas sottoposto allo esame.

4° - L'Ossido di carbonio. — La valutazione volumetrica di questo prodotto puossi effettuare mediante il sottocloruro di rame sciolto nell'acido cloroidrico; e debbesi dopo l'operato assorbimento, depurare il gas residuale dal vapore cloroidrico mediante la potassa caustica. — Pei quali effetti hassi ricorso ad una campanetta disposta sopra un cilindro profondo contenente del mercurio, nella massa del quale si possa affondare la campanetta summentovata. — In essa si raccoglie al solito una determinata quantità del proposto gas, e mediante una pipetta ricurva vi si introduce un poco della suddetta soluzione di cloruro rameoso, e si agita bene il miscuglio.

Fa d' uopo togliere adesso il gas dalla campanetta, per sottoporlo alla depurazione della potassa, ed a tale effetto hassi ricorso alla pipetta di Doyere che descrivemmo. — Il gas viene per lo ajuto di questo istrumento trasportato senza nessuna perdita dentro un altra campanetta graduata disposta pur sul mercurio; dentro la quale si sottopone alla influenza della potassa come precedentemente dicemmo. — Compiuto questo effetto assorbente, si misura il volume del gas residuale, e la perdita del volume primitivo, valuterassi come ossido di carbonio, tenuto conto ben si comprende della temperatura, della pressione atmosferica e della umidità — (*Vedi pagina 220 e seguito*).

5° etc. — Rimangono da valutare l' **Idrogeno libero**, lo **Azoto**, ed il **Carburo d' idrogeno**, che è la parte principalmente costituente del comune gas della illuminazione. Ora, introdotta in un tubo eudiometrico una certa quantità del gas così ridotto a contenere solamente i prenominati costituenti, vi si mescola una determinata quantità di ossigeno (in eccesso) e fassi scoccar la scintilla a traverso il miscuglio gassoso. — La detonazione determina i seguenti effetti, cioè:

1° - Formazione dell'acqua (che per condensazione scompare) dipendentemente dall' idrogeno contenuto, e dall' idrogeno carburato del gas;

2° - Formazione di acido carbonico gas, che è eguale in volume all' ossigeno di cui pur si compone;

3° - Isolamento dello azoto, commisto ad un eccesso di ossigeno residuale.

Assorbendo quest' ossigeno con gli usati procedimenti, cioè del fosforo, o dell' acido pirogallico, (*Vedi in appresso*) avrassi nel gas residuale la quantità volumetrica dello azoto.

Se non che, fa d' uopo operare prima di tutto lo assorbimento dell' acido carbonico mediante un globulo di potassa caustica, dopo di che per la diminuzione del volume, valuterassi l' acido carbonico scomparso. — Dal volume di questo gas puossi dedurre il volume preesi-

stente del carburo d'idrogeno $= C H^4$, inquantochè, essendo il nostro gas disceverato già dall' ossido di carbonio, l'acido carbonico formatosi è esattamente proporzionale al carbonio, già contenuto in condizione di carburo tetraidrico.

Ecco i varj dati della esperienza:

a - L' idrogeno libero sparisce totalmente dal volume del gas, riducendosi in acqua, ed il volume di questa è trascurabile affatto.

b - L' acido carbonico è proporzionale al carbonio del carburo tetraidrico.

c - P. 100 d' acido carbonico contengono p. 27,27 di carbonio; — ovvero:

Vol: 1 di gas carbonico = 2 vol: di vap: di carbonio.

d - Vol: 1 di gas tetraidrico consta di 2 vol: d' idrogeno, e 1 vol: di vapore di carbonio. — Esso richiede 2 volte il proprio volume di ossigeno per la completa sua combustione, e produce un volume d'acido carbonico uguale al primo volume. — Laonde:

1° - Il carbonio ci somministra il dato per valutare l' idrogeno carbonato $= (C H^4)$

2° - Lo azoto residualo è valutato direttamente per isolamento.

3° - Lo idrogeno libero preesistente nel gas, si deduce dalla differenza che passa tra il volume primitivo del gas istesso, e quello riunito dello azoto, e del carburo d'idrogeno calcolato.

Tutte siffatte valutazioni debbonsi riferire à condizioni costanti di temperatura, di pressione barometrica e di saturazione di umidità — (*V: pag. 220 e seguito.*)

Veggasi relativamente a questo soggetto la composizione dei due estremi prodotti della distillazione del carbon fossile.

Prima fase

Carburo diidrico . .	13.0
Carburo tetraidrico .	82.5
Idrogeno libero . . .	0.0
Ossido di carbonio .	3.2
Azoto libero	1.3
Potere illumin: . . .	54.0

Ultima fase

Carburo diidrico . .	0 0
Carburo tetraidrico .	20.0
Idrogeno	60.0
Ossido di carbonio .	10.0
Azoto.	10 –
Potere illumin: . . .	10 –

Il solfido idrico si sottintende come già eliminato per depurazione da questo gas. — Ove nol fosse, se ne potrebbe determinare lo assorbimento per mezzo di un cristallo di acetato di piombo neutro, inumidito di acido acetico, come più innanzi si narra.

Esempio d'analisi di un puro Carburo d'idrogeno

Esperienza

Quando si scaldano insieme a secco dentro una storta

Per es: { *Acetato di soda cristallizz:* . . P. 2
Idrato potassico . . . . . . » 2
Calce viva polver: . . . . . » 3 }

ottiensi un gas (1) che puossi raccogliere sopra il bagno pneumatico ad acqua.

La reazione puossi esprimere come segue

$$\underset{\text{Acetato}}{\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ Na \end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Potassa}}{\left(\begin{matrix} H \\ K \end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Carb: dopp:}}{\left.\begin{matrix} C\ O \\ Na\,K \end{matrix}\right\}O^3} + \underset{\text{Carburo}}{CH^4}$$

Suppongasi ignota la composizione di questo gas, e proponiamoci di determinarla per un procedimento eudiometrico.

Si introdurranno nell'eudiometro a mercurio (il più semplice) per es:

Gas (supposto ignoto.) . . . *Cent: cub:* 32
Ossigeno puro . . . . . . » 91

e farassi scoccare la scintilla a traverso il miscuglio,

(1) Similmente puossi ottenere adoperando con lo acetato di soda, la sola barite caustica in eccesso.

o mediante il rocchetto di Ruhmkorf, ovvero, mediante l'elettroforo — Dopo la detonazione avrassi un residuo di

Gas carbonico e gas ossigeno . *Cent: cub:* 59

assorbasi l'acido carbonico mediante la potassa, nel modo sopradescritto, ed avrassi allora

Gas residuale (Ossigeno libero). *Cent: cub:* 27

Ora, poichè dopo la detonazione, l'ossigeno da cent: cub: 91, residuossi in cent: cub: 59; l'ossigeno scomparso è = cent: cub: 32 — Essendosi infatti formato per la combustione completa del carburo, acqua ed acido carbonico, quest'ultimo occupa esattamente il volume dell'ossigeno che entra nella sua composizione — Laonde il residuo gas, puossi considerare come ossigeno, e conseguentemente

Ossigeno aggiunto	*Cent: cub:*	91
Ossigeno residuale	»	59
Differenza (*Ossig: scomp:*). .	»	32

L'ossigeno scomparso nella nostra esperienza, ha servito a bruciare l'idrogeno, convertendolo in acqua che possiamo trascurare quanto al volume. — Ma l'acqua consta di 2 volumi d'idrogeno, ed 1 volume d'ossigeno; dunque il nostro gas conteneva:

Idrogeno (del carburo) . . . *Cent: cub:* 64

Ora, poichè il volume del gas sottoposto da noi all'esperienza era = cent: cub: 32, e l'ossigeno scomparso per formare l'acqua è = 32, ne segue che il gas consta

di { *Idrogeno*. . . . . . . *Vol:* 2 ; *Carbonio* . . . . » 1 } in vol. 1

Tal gas è il carburo tetraidrico, o come comunemente si noma gas palustre, gas dei paduli, (*Gas des marais dei francesi.*)

La determinazione della densità di tal gas (*V: pag:* 234 *e seg.*) conferma la interpetrazione dei resultati di questa esperienza: Infatti,

1° - *Densità del gas (a zero e 0,76)* . = 0,562

2° - *Densità teorica* . . . . = 0,555

3° - { *Densità del carbonio* = 0,417 = *V:* 1 ; *Densità dell'idrogeno* = 0,138 = » 2 } = 0,555

La piccola differenza tra la densità trovata nel nostro esperimento, e quella che resulta dalla somma teorica delle due densità dei corpi costituenti il gas in esame, non muta in nulla la composizione che gli assegnammo.

L'altro, tra i carburi più ovvj d'Idrogeno, cioè il gas oliofaciente $= C^2H^4$, vuole tre volte il suo volume di ossigeno, e produce il doppio del suo volume di gas carbonico.

Determinazione dell'Ossigeno in un miscuglio d'Ossigeno e Azoto.

Esperienze

Se tale miscuglio fosse d'aria atmosferica, dovrebbesi prima di tutto eliminarne l'acido carbonico contenuto.

Si misura esattamente un volume dell'aria che vuolsi analizzare dentro un tubo posto sopra il mercurio. — Se l'aria è umida, asciugherassi mediante un globuletto di cloruro di calcio fuso, e bene scevro di calce, o d'ossi-cloruro calcico, ovvero ancora introducendovi un pezzetto di coke impregnato d'acido solforico concentrato (non peraltro fumante) ed affidato ad un filo di platino. Disseccato il gas, vi si introduce un pezzetto di potassa caustica; — ovvero mediante una pipetta a tubo ricurvo vi s'introduce una soluzione di potassa preparata con 1 p. di idrato potassico e 2 p. d'acqua. — Basta $^{11}/_{50}$ del volume del gas in soluzione potassica per lo effetto. — Si agita bene in senso verticale l'aria col reagente, e quando il volume non diminuisce ulteriormente, si misura.

NB. La soluzione di potassa concentrata come dicemmo, assorbe le umidità, piuttosto che cederne.

Conosciuto pertanto esattamente il volume dell'aria atmosferica, o del misto di ossigeno e azoto che ci proponiamo di analizzare, sonvi più modi di determinare la quantità dell'ossigeno per assorbimento, e cioè:

1° - Col Fosforo a freddo, o per combustione;

2° - Col Pirogallato di potassa;

3° - Mediante i Solfuri alcalini;

4° - Col Sotto-cloruro di rame nell'ammoniaca.

Meglio giova attenersi all'uso del fosforo, ed a quello dell'acido pirogallico, ovvero del pirogallato di potassa, il quale ultimo naturalmente si forma nel caso che supponemmo, cioè che il gas trovisi già in contatto di una soluzione concentrata di potassa.

1° Col Fosforo.

Nel tubo graduato contenente un determinato volume di aria atmosferica, o sull'acqua, s'introduce un lungo bastoncello di fosforo umido, e vi si mantiene a contatto per circa 6 ore, dopo di che si ritrae e si misura il gas residuale umido.

Giudicherassi se lo assorbimento dell'ossigeno fu completo trasportando il piccolo apparecchio nell'oscurità, ed osservando se mandi per agitazione alcuna apparenza di luce, lo che non avviene se tutto l'ossigeno venne assorbito.

Avvertenza. — Se la quantità dello azoto fosse relativamente pochissima, l'ossigeno difficilmente sarebbe tutto assorbito; infatti, nell'ossigeno puro il fosforo alla pressione ordinaria, ed a freddo non si combina, o non brucia comechè lentamente.

Lo assorbimento rapido dell'ossigeno dai proposti miscugli puossi effettuare facilmente per rapida combustione. — A questo effetto s'introduce il miscuglio gassoso dentro una campanetta ricurva, e successivamente vi si immette un poco di fosforo bene asciutto, cui dassi fuoco nella parte ricurva della campanetta summentovata. Cessata la combustione, lo che si vede da una aureola fiammante che percorre tutta la parte occupata dal gas, lasciasi raffreddare, e si travasa dentro un tubo graduato, in cui si misura tenendo conto della pressione barometrica, della temperatura e della umidità, conforme altrove fu detto. *(Vedi pag. 220 e seg.).*

D'altronde possiamo simultaneamente ottenere tutte le necessarie correzioni, relativamente

alla
- *Tensione del vapore acquoso . . . per es:* = T
- *Pressione barometrica . . . .* = P
- *Altezza differenz: del mercurio nel tubo .* = H
- *Temperatura nell'atto dell'esperienza . .* = t

Ponendo la formula generale

$$X = \frac{V \times (P-H-T)}{760 \times (1 + 0,00366 \times t)}$$

E venendo ad un esemplo di applicazione, supponiamo che siensi misurati per ipotesi 40,2 cent: cub: di gas saturo d' umidità, alla pressione di 750 millim: e alla temperatura di cent: 12, avrassi

Il volume del gas { *Asciutto* / *a zero temperatura* / *a* 0,760 *di pressione barometrica*

ponendo l'equazione seguente, cioè:

$$X = \frac{40{,}2 \text{ c: cub:} \times (750 - 10{,}46)}{760 \times 1 (+ 0{,}00366 \times 12} = 37{,}47 \textit{ cent: cub:}$$

Convertesi in peso il volume del gas constatato e corretto, valendosi all' uopo delle tavole concernenti le densità; (*Vedi pag. 218*).

2° Col Pirogallato di potassa.

L'acido pirogallico oltre che con gli usati procedimenti puossi ottenere mescolando dell'acido gallico bene asciutto con 2 volte il suo peso di pomice grossolanamente polverizzata, e riscaldando il misto in una storta nella cui capacità fassi lentamente passare una corrente di acido carbonico asciutto.

P. 100 d'acido gallico, possono darti 31 o 32 p. d'acido pirogallico sublimato in lamine splendenti, voluminose, solubilissime nell' acqua, nell' alcool, nell' etere, etc.

L' acido pirogallico possedendo la proprietà di assorbire rapidamente l' ossigeno, si adopra con efficacia come mezzo eudiometrico.

Per applicarlo nel caso nostro, o se ne introduce una soluzione concentrata nel gas misto d' ossigeno e azoto, e già posto a contatto con la forte soluzione potassica di cui dicemmo, e si agitano insieme il gas ed il reagente;

Ovvero; si adopera direttamente una soluzione molto alcalina d' acido pirogallico (1) di cui si imbevè una pal-

(1) Soluzione mediante { *Acido pirogallico* . . *Grammi* 1 / *Acqua* . . . . . . *Cent: cub:* 5 / *Potassa caustica* . . » 2



lottolina di carta pesta, la quale al bisogno rinnovasi, finchè lo assorbimento dell' ossigeno sia completo. Il liquido si colora intensamente di bruno. — Il gas residuale si misura secondo il solito.

A tutto rigore può esservi una influenza modificatrice del vero volume del gas, se questo sia già stato a contatto della soluzione concentrata di potassa, e così misurato; inquantochè la soluzione del pirogallato di potassa modifica per maggiore diluzione la tensione del vapore acquoso del misto; ma tale influenza in una esercitazione analitica, se pure conviene che sia avvertita, peraltro è trascurabile.

Ancora è da dire che nella sovraccennata reazione, l' acido pirogallico sembra che svolga qualche traccia di ossido di carbonio, il quale pure in verità è trascurabile.— Infatti, le resultanze analitiche instituite con questo mezzo sull' aria atmosferica dierono:

Per esperienza:	*Ossigeno al massimo*	*Cent: cub:*	21,03
	Ossigeno al minimo.	»	20,75
l'Aria consta di	*Ossigeno*	»	21,00
	Azoto.	»	79,00

Ora, i risultamenti sovraccennati di massima e di minima sono passibili delle solite correzioni di temperatura, di pressione, etc.

Esperienze—Separazione

Dell'Ossigeno dal Protossido d'azoto. = $Az^2\ O$

Il protossido d' azoto si rassomiglia all' ossigeno per la significantissima proprietà di avvivare grandemente le combustioni, e per determinare la riaccensione delle fiaccolette estinte, e non offerenti che un qualche punto in ignizione carbonosa.

Il protossido d' azoto è più solubile nell' acqua, che non il gas ossigeno. — Ancora si nota che l'alcool scioglie bene il protossido e non assorbe l' ossigeno.

Per converso puossi assorbire in un dato miscuglio di protossido d' azoto e d' ossigeno, quest' ultimo gas mediante il pirogallato di potassa, il quale non influisce sopra il protossido d' azoto.

Separazione

Del Biossido d' azoto dal Protossido. = $Az^2 O$

Adopra all'uopo una soluzione di solfato ferroso, il quale non assorbe che il biossido:
Ancora il manganato, ed il permanganato potassico assorbono bene il biossido.

Separazione

dell'Ossigeno	**dall' Idrogeno libero** **» Azoto** **» Ossido di carbonio** **» Carburi varj d'idrogeno**	Gas non assorbiti daila Potassa

Adopra all'uopo il Pirogallato di Potassa alcalino.

Separazione

dell'Ossido di carbonio	**dall' Idrogeno** **» Carburi d' Idrogeno** **» Azoto**	Gas non assorbibili daila Potassa

Supponiamo che il misto gassoso sia stato previamente privato mediante la potassa, di quei gas che questo reagente può sciogliere; ed ancora che sia stato spogliato dell'ossigeno, se ve n'era, mediante il pirogallato potassico *(V. precedentemente)*. — In tal caso, trattisi il gas con una soluzione di cloruro rameoso vuoi nell'acido cloroidrico, o vuoi nell'ammoniaca, ovvero nella soluzione di cloruro di sodio.

Se il reagente summentovato serbossi immune dalla azione dell'ossigeno atmosferico, è valevole ad assorbire l'ossido di carbonio così efficacemente, come la potassa l'acido carbonico gas.

Dato che il cloruro rameoso fosse sciolto nell'ammoniaca, farebbe d'uopo in seguito alla esperienza, privare il gas residuale dell'ammoniaca, introducendovi un pezzetto di coke imbevuto d'acido solforico concentrato, ovvero converrebbe agitarlo con un poco d'acido solforico diluito. *(Vedi più oltre).*

Avvertenze. — Non puossi adoperare il cloruro rameoso ammoniacale se il misto gas presupposto, contenga altresì

oltre l'Ossigeno	L'Acetileno. . .	= C^2H^2	Assorbibili dal Cloruro rameoso
	L'Aglileno. . .	= C^3H^4	
	Ed i carburi gassosi	= C^nH^{2n}	

Del resto, questi casi di concomitanza si offrono raramente nelle comuni esercitazioni di laboratorio.

Idrogeno e Carburi idrici

Separazione

Dell' Idrogeno libero dai Carburi varj gassosi.

Il *Cloro* non attacca, o non assorbe il gas $C H^4$ *(Gas dei paduli)* operando nella oscurità.

Lo stesso reagente rende condensabili sotto altra forma, il gas oliofaciente, ed i carburi gassosi della formula generale $C^n H^{2n}$, (1).

1 - Etileno.	Gas oliofaciente	=	$C^2 H^4$
2 - Propileno.	Tritileno . .	=	$C^3 H^6$
3 - Butileno .	(Gas dell'olio)	=	$C^4 H^8$ etc.

Il bromo opera in simile guisa, cioè non condensa dei sopracitati carburi quello palustre.

L' Acido solforico ordinario non influisce sul gas palustre; e non sul gas oliofaciente, se il contatto non è lungamente durato, e l'agitazione non sia prolungata di troppo. — Quest' acido assorbe peraltro il propileno. — (*200 volte il proprio volume*). — Ancora l' essenza di trementina scioglie e separa per siffatta guisa il propileno dal gas oliofaciente.

L' Alcool assorbe il butileno, — e non il gas oliofaciente:

(1) Prodotti per l'azione.
1° - Dell'acido solforico sull'alcool. — Distillazione del litantrace etc.
2° - Vapore d'alcool amilico a trav: tubo infuocato etc
3° - Distillazione dell'olio etc.

Il solfato cromoso insieme all' ammoniaca, ed al cloruro d' ammonio:

Assorbe	L' Ossigeno Il Biossido d'azoto L' Acetileno L' Aglileno	Non assorbe	L' Oss: di carbonio L' Etileno Il Propileno

Misto di Gas—Acidi

Separazione

Dell'Acido solforoso dall'Acido carbonico mediante il Borace

Quando in un misto dei precitati due gas si introduce un cristallo umido di borato di soda, l' acido solforoso solo è assorbito, e quindi non resta dopo qualche ora, che acido carbonico gas.

Peraltro è di gran lunga preferibile adoprare all'uopo

Il biossido di pulce, di piombo, o
Il biossido di manganese

Fannosi con gli ossidi summentovati delle paliottoline mediante l' acido fosforico siropposo; ovvero con qualche poco di colla d' amido, e si introducono nel misto gassoso. — Dopo il contatto qualche poco durato, l' acido carbonico resta solo.

Infatti $\begin{cases} PbO^2 + SO^2 = SO^4Pb & \text{— Solfato piombico} \\ MnO^2 + SO^2 = SO^4,Mn & \text{— Solfato manganoso} \end{cases}$

Separazione

Dell'Acido cloroidrico dall'Acido carbonico mediante il Solfato di soda

Introducendo in cosiffatto miscuglio un cristallo di solfato di soda (idratato), il solo acido cloroidrico viene assorbito assai rapidamente.

Separazione

Dell'Acido solfidrico dall'Acido carbonico mediante l'Acetato di piombo

L' acetato di piombo *(scevro di sale basico)* e per precauzione maggiore cosparso di qualche poco d' acido acetico, assorbe soltanto il solfido idrico, riducendosi a proporzione in solfuro.

Ancora puossi fare uso al medesimo effetto, del perossido di piombo, come indicammo per la separazione dell' acido solforoso, dall' acido carbonico.

Separazione

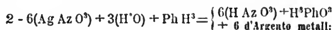
Dell' Idrogeno dall' Idrogeno fosforato $= H^3\ Ph$

Nella preparazione del fosfuro di idrogeno, raro avviene che non siavi promiscuità di idrogeno libero, col fosfuro summentovato. — Puossi verificare la purezza del fosfuro triidrico proposto, mediante l' agitazione del gas a contatto di una soluzione di *Azotato d' argento*, ovvero di *Solfato rameico.*

Dei gas commisti il solo idrogeno resta, forse in virtu delle reazioni che diamo ad esempio:



1 - $6(Cu\,SO^4) + 4(Ph\,H^3 = 6(H^2\,SO^4) + 2(Cu^3\,Ph^2)$



2 - $6(Ag\,Az\,O^3) + 3(H^2O) + Ph\,H^3 = \begin{cases} 6(H\,Az\,O^3) + H^3PhO^3 \\ +\ 6\ \text{d'Argento metall:} \end{cases}$

CORPI SOLIDI O LIQUIDI

METALLOIDI

Questa classe comprende eziandio alcuni pochi corpi che ordinariamente sono vaporosi, o gassosi. *(Cloro — Solfido idrico, etc).* — Ma come argomento d'esercitazione analitica, occorrono più assai di frequente in stato di soluzione; — ed alle determinazioni loro si riferiscono in special modo i processi volumetrici della Clorometria, Solfidrotimetria, etc: dei quali vuolsi fare soggetto di particolare comecchè succinta esposizione.

Ancora è da osservare che sistematicamente dovrebbersi comprendere in questa grande classe dei metalloidi, alcuni altri corpi che nella partizione nostra pongonsi altrove, come l'arsenico, l' antimonio, il bismuto, etc. — e ciò non è fatto senza intendimento, avvegnachè siffatti

corpi, o i loro composti, ritraggano in modo caratteristico le proprietà dei composti chimicamente metallici, quando si sottopongono alla influenza del solfido idrico, o dei solfidrati alcalini. — Per es: tra l'arsenico e il fosforo, ed i lor derivati esiste la più spiccata analogia chimica; ma sotto l'azione del solfido idrico, gli arsenicali comportansi in modo assolutamente diverso dai corrispondenti composti fosforici.

Così ancora;

Son posti insieme scientificamente in una stessa famiglia, in virtù della loro capacità atomica.

Il Silicio — Il Carbonio — Lo Stagno — Lo Zirconio, etc.

i quali rispondono in modo tanto diverso ai reagenti che servono a caratterizzarli analiticamente. — Lo stesso dicasi dell'azoto, e del bismuto, e come già avvertimmo del fosforo e dei composti fosforici, come dell'arsenico, dell'uranio, del niobio, etc.

E più che mai, dicasi dell'idrogeno che è tipo ipotetico dei metalli, posto a confronto col potassio, con lo argento, col sodio etc:

Partizione per Gruppi dei varj soggetti di studio analitico

Gioverà, che lo studioso abbia fin d'ora sott'occhio la classificazione analitica che più utilmente puossi adottare della numerosa serie dei compostl inorganici, o dei lor radicali, onde gli sia più facile acquistarne con alcuni pochi esperimenti la conoscenza, o almeno quella del gruppo al quale appartiene per analogia di alcune fondamentali prerogative chimiche. — Bene egli è vero che in quanto ai metalloidi, ovvero ai lor derivati, per lo più *acidi*, una distinta classificazione più assai difficilmente puossi tracciare, di quella che generalmente si adotta pei metalli, per gli ossidi, o le lor basi. — Nondimeno, prendendo a considerare siffatti radicali negli acidi loro, e questi raffrontando per le più manifeste lor proprietà, puossi giungere ad una partizione per gruppi, che assai bene si prestano alle più decisive investigazioni analitiche.

Gli acidi prima di tutto, possono suddividersi in due grandi classi, cioè:

1° - Degli Acidi inorganici
2° - Degli Acidi organici

Questi ultimi sono facilmente differenziati dagli altri inquantochè, nel fatto e indipendentemente da ogni considerazione teorica, per lo effetto del riscaldamento si decompongono carbonizzandosi, in special modo i sali loro a base di potassio, di sodio, di bario, di calcio e simili, lasciando per residuo spesso un carbonato (secondo il grado del riscaldamento) e sempre del carbone che annerisce la massa (1).

ACIDI INORGANICI.

Gli acidi inorganici (acidi del solfo, del fosforo, dell'azoto, del carbonio, del boro etc:) possono suddividersi analiticamente nei quattro gruppi seguenti, cioè:

1° Gruppo

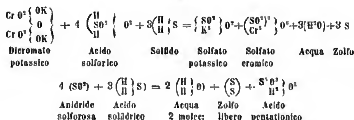
Acidi precipitabili dal Cloruro di Bario in Soluzioni neutre	1ª Sezione	Acido cromico — solforoso — iposolforoso — jodico	*a*
	2ª Sezione	Acido solforico — fluosilicico	*b*
	3ª Sezione	Acido fosforico — borico — ossalico — fluoridrico — fosforoso	*c*
	4ª Sezione	Acido carbonico — silicico	*d*

Caratteristiche speciali

a - Gli acidi di questa sezione sono decomposti dal solfido idrico nelle soluzioni salino-acide.

(1) Flusso nero se il sale è a base di potassio, o di sodio.

Esempj



b - Questi acidi non sono decomposti dal solfido idrico nelle soluzioni salino-acide.

I sali baritici loro, sono insolubili nell'acido cloroidrico.

c - Gli acidi di questa sezione non sono decomposti dal solfido idrico.

I loro sali baritici, sono solubili nell'acido cloroidrico, e l'acido posto in libertà non puossi dissipare per riscaldamento, o per evaporazione.

d - Il solfido idrico non agisce del pari sugli acidi di questa sezione ; ma i sali baritici respettivi sono decomposti dall' acido cloroidrico, con separazione definitiva dell' acido.

Esempio { Carbonato / Silicato } baritico { Acido carbonico gas / Acido silicico insolubile

2° Gruppo

	Radicali — ed Acidi
Alogeni ed Acidi non precipitabili dal Cloruro di Bario ma sì dall'Azotato d'argento	Cloro — e soluzione
	Acido cloroidrico
	Bromo — Acido bromoidrico
	Jodio — Acido jodoidrico
	Cianogeno — Acido cianoidrico
	Acidi-ferro — Ferri-cianidrico
	Acido solfidrico

Appartengono a questo medesimo gruppo gli acidi (che del resto raramente si trovano) azotoso — ipocloroso cloroso — ipofosforoso.

I sali d'argento corrispondenti a siffatti idracidi, sono tutti insolubili nell' acido azotico diluito. *(Cloruro — Bromuro — Joduro, etc.).*

3° Gruppo

Acidi non precipitabili

Nè dall'Azotato d'arg: nè dal Cloruro barit:	Acido azotico	Azotati tutti solubili
	— clorico	Clorati tutti solubili
	— perclorico	Varj insolubili

ACIDI ORGANICI

I principali acidi organici, cioè quelli che ovviamente s'incontrano tra i più comuni prodotti del laboratorio, o delle officine sono i seguenti, cioè:

Acidi	Ossalico —	Propionico
	Tartarico —	Acido Paratartarico
	Citrico —	Malico
	Succinico —	Benzoico
	Acetico —	Formico
	Lattico —	Butirrico

Relativamente allo effetto caratteristico che può determinare nelle lor soluzioni, o in quelle dei loro sali il cloruro di calcio, possono questi acidi comprendersi nei tre Gruppi seguenti, cioè:

1° Gruppo

Acidi precipitabili dal Cloruro di Calcio	**Ossalico**
	Tartarico
	Citrico
	Malico

Lo effetto della precipitazione può essere ritardato alcuna volta per la presenza di sali ammoniacali. *(Acido tartarico).*

Può il cloruro calcico non determinare precipitazione, se l'acido non è neutralizzato dalla potassa, o dalla soda. *(Acido citrico).*

Talora il precipitato non si forma che consecutivamente ad una ebollizione più o meno prolungata. (*Acido malico*).

2° Gruppo

Acidi non precipitabi dal Cloruro di calcio	Succinico Benzoico

Le soluzioni neutre di cosiffatti acidi sono precipitate dal percloruro di ferro. (*Prop: caratteristica*).

3° Gruppo

Non precipitabili dal Cloruro di calcio nè dal Percloruro di ferro	Acetico Formico Lattico Propionico Butirrico

I primi due possono distillare con facilità, soli ed insiememente all' acqua.

La distillazione del 3° è malagevole (1).

Gli altri due, cioè l'acido propionico e butirrico passano alla distillazione insieme ai vapori dell' acqua; peraltro meno assai facilmente che non gli acidi acetico, e formico.

I reagenti generali valevoli a caratterizzare per gruppi gli acidi tutti, sono pertanto:

1° - Il Solfido idrico
2° - Il Cloruro di bario
3° - Lo Azotato d' argento
4° - Il Cloruro di calcio
5° - Il Percloruro di ferro

La specificazione dei singoli radicali, come degli acidi o delle respettive combinazioni saline, richiede un numero

(1) Invero alcun poco d'acido passa alla distillazione col vapore dell'acqua; ma in piccola quantità. Solo l'acido lattico in parte può distillare, ma fa d'uopo escludere l'aria dall'apparecchio.

assai maggiore di esperimenti, e questi andremo di mano in mano esponendo secondo quest'ordine, cioè trattando:

1° - Del Radicale (sue proprietà differenziali)
2° - Degli Ossidi } e dei Sali
3° - Degli Acidi }
4° - Dei Composti del metalloido in uso
5° - Dei procedimenti analitici, volumetrici, o per quantità di alcuni principali composti.

Così procedendo egli è evidente che non si segue sistematicamente la repartizione per gruppi che sopra abbiamo tracciato.

RADICALE ZOLFO E COMPOSTI

LO ZOLFO. — (Prismatico o ottaedrico).

Sinon: { SULPHUR *lat:* SCHWEFEL *ted:* BRIMSTONE e SULPHUR *ingl:*

Peso atomico . .	32	— Peso molecolare	64
Densità . . .	22,08	— Fusibilità . . .	111
Volatile a + .	440	— Vapor: a + 500 .	6,66
Vapore a + .	1000	— Densità . . .	2,22
Semisolido a + .	160	— Scorrevolissimo .	346

Proprietà

Insolubile nell' acqua, poco solubile nell' alcool anidro, o nell' etere. — Meglio nella essenza di trementina; benissimo nel solfido carbonico. — Cristallizza da questo veicolo come lo zolfo naturale, cioè in ottaedri.

Cristallizzato per fusione è prismatico.

Quanto alla solubilità osserverai, che lo zolfo amorfo quale si può separare dalle sue combinazioni con l'ossigeno, col cloro, o col bromo, nelle quali fa le parti di corpo elettro-positivo, non si discioglie nel solfido carbonico.

Possono darti zolfo di tal fatta, cioè elettro-positivo, e non solubile;

1° - I sali alcalini dell'acido iposolforoso, decomposti dall'acqua, o dall'acido cloroidrico;

2° - I sali della serie tionica sopraenunciata;

3° - Il cloruro di zolfo, o il bromuro, o lo joduro decomposti dall'acqua, o dall'acido cloroidrico;

4° - L'acido solforoso o solforico sciolti e decomposti per elettrolisi.

È per converso solubile:

Lo zolfo ottaedrico; — ed eziandio talora lo zolfo prismatico vicinamente a prendere la forma ottaedrica.

E lo zolfo elettronegativo, quale si separa per effetto degli acidi sopra i polisolfuri alcalini. *(Magistero di zolfo).* (1).

Esperienza

Vegga lo studioso i fatti seguenti:

Scaldato all'aria sopra una foglia di platino lo zolfo si fonde, e si volatilizza intieramente bruciando tutto senza residuo. — In questa combustione non si forma che anidrido solforoso, che ha l'odore caratteristico conosciutissimo dello zolfo che brucia.

Ardendo nell'aria, o nel gas ossigeno, non formasi che acido solforoso.

L'Acido nitrico di media concentrazione fatto bollire a contatto dello zolfo, stentatamente lo converte in acido solforico. — Se l'acido è puro, esso non precipita con l'azotato di barite (il misto si diluisca). — Puossi constatare lo effetto ossigenante dell'acido azotico sopra lo zolfo col precitato reagente.

Perchè lo zolfo convertasi per l'acido nitrico in acido solforico, fa d'uopo che l'acido sia concentrato e fumante. Ancora fa d'uopo per lo effetto della rapida acidificazione dello zolfo, versare sopra esso in polvere l'acido fumante,

(1) Peraltro, se il polisolfuro alcalino contiene alcun poco d'iposolfito lo che è ovvio, allora lo zolfo precipitato parte è elettronegativo, e solubile; e parte no.

e lasciarvelo a contatto per qualche tempo in un luogo moderatamente scaldato; — poscia si fa bollire, e la dissoluzione procede assai rapida.

L'Acido cloroidrico non attacca lo zolfo.

L'Acqua regia, specialmente se vi si lasci a contatto per qualche tempo prima di farla bollire, rapidamente lo scioglie, sempre convertendolo in acido solforico.

Lo stesso effetto, ma con produzione di solfato potassico, ha luogo se si tratta lo zolfo con acido cloroidrico, dentro cui di tratto in tratto si affonda un poco di clorato potassico.

L'Acido solforico alla temperatura ordinaria non subisce modificazione dallo zolfo, ma è da esso convertito a caldo in acido solforoso.

Il Cloro gassoso clorura lo zolfo in polvere, trasformandolo in un liquido che può disciogliere lo zolfo in tutte le proporzioni.

Se si projetta dello zolfo sopra un azotato alcalino fuso per calore (per es: nel nitro) esso vi arde vivamente, e si converte in acido solforico che solfatizza la potassa dell'azotato.

L'Idrato di potassa disciolto attacca facilmente lo zolfo e lo discioglie, specialmente alla temperatura della ebollizione. — Formansi solfidrato e tiosolfato, od iposolfito metallico. — Il solfidrato può disciogliere ulteriori quantità di zolfo, producendosi un penta-solfuro e dell'acido solfidrico.


1° - $4\,KHO + S^4 = 2KHS + H^2O + K^2S^2O^3$


2° - $2\,KHS + S^4 = K^2S^5 + H^2S$ Iposolfito

Per la fusione a moderato calore di un eccesso di zolfo con dell'idrato potassico, formasi egualmente del solfuro di potassio solforatissimo, e dello iposolfito che si separa alla superficie della massa fusa.

Col carbonato di potassa formasi ancora del solfuro di potassio al massimo, e dello iposolfito di potassio. — Se il misto peraltro si scaldi a rosso, il prodotto consta di persolfuro di potassio, e non di iposolfito, ma di solfato.

Lo zolfo puro non si discioglie punto nell'ammoniaca; ma basta che lo zolfo contenga alcuna piccola quantità

d'arsenico, perchè pel contatto con l'ammoniaca, alcun poco di solfuro d'arsenico si disciolga, talchè quando si neutralizza il liquido con acido cloroidrico, il precitato solfuro distintamente si separa.

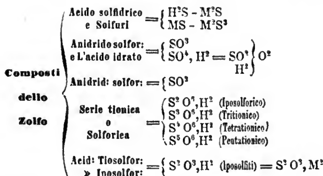
Lo zolfo libero, ed anco quello di parecchi solfuri metallici, può essere reso manifesto per riscaldamento sopra una foglia di platino a contatto dell'aria; — ovvero può esserlo sotto la influenza della fiamma al cannello. — L'odore caratteristico dell'anidride solforosa rende patente lo zolfo.

Si sperimenti sopra qualche naturale terra solfurea, e sopra qualche pirite o di rame o di ferro.

Nei composti organici nei quali entra lo zolfo come molecola costituente *(per es: l'albumina, ed in generale i composti proteici)* puossi rendere manifesto lo zolfo, decomponendo i composti medesimi per calore a contatto dell'idrato di potassa, dentro un crogiuolo ovvero un cucchiajo d'argento. Se la sostanza contiene dello zolfo, il metallo dopo i lavacri rimane macchiato di nero nel punto dove la massa si fuse.

Ancora puossi trattare la sostanza in un matraccetto con acido nitrico, acido cloroidrico e clorato di potassio; ovvero puossi fondere con un miscuglio di nitro e di idrato di potassa. — In ambo i casi le resultanti soluzioni, (se i reagenti erano puri) precipiteranno con lo azotato di barite, in virtù dell'acido solforico che si è formato proporzionatamente allo zolfo.

Sonvi composti solfurei organici cui basta far semplicemente bollire con una soluzione di idrato di potassa, perchè secondo la reazione sovraccennata tra l'alcali e lo zolfo, si formi del solfuro potassico riconoscibile allo annerimento, che indi lo acetato di piombo disciolto subisce a contatto. *(Vedi più oltre, la reazione caratteristica che il nitro-prussiato di sodio esercita sopra i solfuri).*



Composti dello Zolfo		
Acido solfidrico e Solfuri	=	$H^2S - M^2S$; $MS - M^2S^3$
Anidrido solfor: e L'acido idrato	=	SO^3 ; $SO^4, H^2 = \left.\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right\} O^2$
Anidrid: solfor:	=	SO^2
Serie tionica o Solforica	=	S^2O^5,H^2 (Iposolforico) ; S^3O^6,H^2 (Tritionico) ; S^4O^6,H^2 (Tetrationico) ; S^5O^6,H^2 (Pentationico)
Acid: Tiosolfor: » Iposolfor:	=	S^2O^3,H^2 (Iposolfiti) $= S^2O^3,M^2$

SOLFIDO IDRICO
ACIDO SOLFIDRICO } IDROGENO SOLFORATO

Simbolo H^2S ;	*Num: proporz:*	34
Densità, l'idrog:	= 1 *Vol:*	17
Peso molecolare	= 2 *Vol:*	34
Peso di 100 cent: cub:	*Gram:*	1.52
Composizione { *Zolfo*	94,19	} = 106
Idrogeno . . .	5,81	

Caratteri — Esperienze

Gas incoloro, invisibile, acidulo, fetidissimo come di uova putride; così il sapore pur della soluzione. — Coercibile in liquido volatilissimo; infiammabile con detonazione misto all'ossigeno o all'aria: occorrono

Per 1 volume di solfido { *d'Aria*	*Volumi*	8 a 10
d'Ossigeno	»	1, 50

Lo decompongono instantaneamente con precipitazione del zolfo, il cloro, il bromo, l'jodio, l'acido azotico concentrato. Alcuni sali metallici possono servire a svelarne minimissima quantità; — Infatti, esso:

Precipita in nero	**I sali di Rame**	**Le soluzioni sieno acide di ChH**
	— **di Piombo**	
	— **di Mercurio**	
	— **di Argento**	
	— **di Bismuto**	
Precipita in giallo	**I sali di Arsenico**	
	— **di Antimonio**	
	— **di Cadmio**	

Non precipita in soluzioni acide, o neutre, i sali di nikel, di cobalto, di ferro, di manganese, di zinco, di cromo, d'alluminio etc.

E similmente, non precipita i sali di potassio, di sodio, di bario, di calcio, etc.

Le soluzioni della potassa, o della soda lo assorbono completamente.

La presenza del solfido idrico, ancorchè in tenuissima quantità contenuto, vuoi nell'aria, o in un gas etc: col quale possa stare commisto, subitamente si rivela dall'odore caratteristico. — Ove questo mezzo non sovvenisse, bastano a rivelarlo le soluzioni dei metalli sovraccennati, ovvero le carte reagenti, preparate con una soluzione o d'acetato di piombo, o di azotato d'argento, le quali più o meno rapidamente anneriscонsi.

Esperienza

Puossi avere contezza dello svolgimento di impercettibili quantità di solfido idrico, per la scomposizione di un solfuro metallico abbenchè difficilmente attaccabile dall'acido cloroidrico, operando come segue, cioè:

Pongasi dentro un matraccetto a largo collo un poco della sostanza contenente il solfuro sopraindicato, insiememente ad un poco di ferro affatto scevro di zolfo, ed attenuatissimo *(Ferro ripristinato dall'idrogeno)* Sul misto si versi alcun poco di acido cloroidrico fumante già diluito con un volume d'acqua eguale al suo volume; — per la reazione tra l'acido ed il ferro svolgerassi l'idrogeno, e questo trarrà sempre seco in solfido idrico alcuna traccia di zolfo. — Ora, tonendo immersa poco più in giù dell'orifizio del vaso, nella sua atmosfera una listarella di carta imbevuta di acetato di piombo, ed asciugata, questa diverrà più o meno scura per lo effetto del solfido idrico.

Fanno eccezione a questa generale suscettibilità a decomporsi in tal guisa, i solfuri d'arsenico naturali *(Realgar-Orpimento)*, ed il solfuro di molibdeno.

Ancora puossi avere un valevolissimo indizio della presenza del solfido idrico esistente in un liquido, aggiungendo ad esso un poco di soda, e quindi qualche

goccia di nitro-prussiato di soda, il quale anco in presenza del solfido idrico libero, determina una colorazione magnifica in rosso purpureo.

Non havvi effetto tra il nitro-prussiato di soda, ed il solfido idrico libero; — ma basta come dicemmo aggiungere un poco di soda al liquido, perchè la colorazione si manifesti; la quale è caratteristica dei solfuri, e non già dell'idrogeno solforato, talchè questo è il miglior espediente per constatare se in un liquido sienvi contemporaneamente un solfuro alcalino, e del solfido idrico libero. *(Veggasi).*

Data una soluzione alcalina contenente dell'alcali libero od un carbonato (*Potassa, soda etc:*) ed insieme una qualche traccia di un solfuro alcalino, puossene avere la prova aggiungendovi alcun poco di soluzione d'ossido di piombo nella lissivia di soda (1). Il reagente produce una più o meno sensibile colorazione in nero del misto.

Dei vari Solfuri — Procedimenti analitici

Sono solubili nell'acqua i solfuri alcalini, ed alcalino terrosi, cioè:

I Solfuri di { **Potassio — Bario — Sodio**
{ **Calcio — Litio — Stronzio**

Le lor soluzioni sono generalmente giallastre.

Tutti questi solfuri, come eziandio quelli di ferro, di manganese, e di zinco (protosolfuri) sono decomponibili dagli acidi ancorchè deboli, con svolgimento di idrogeno solforato, riconoscibilissimo per le reazioni sopraccennate.

I solfuri degli altri metalli, detti *pesanti* sono insolubili nell'acqua.

Scaldati in vasi chiusi, sonvene alcuni che perdono totalmente il loro zolfo; ed altri che lo perdono in parte, — tra i primi quelli d'oro e di platino; tra gli altri il persolfuro di ferro ed il persolfuro antimonico.

(1) Questo reagente si ottiene aggiungendo ad una soluzione di acetato di piombo, della lissivia di soda fintantochè il precipitato di piombo si ridisciolga.

Tutti i solfuri scaldati all'aria libera dan luogo alla produzione dell'anidrido solforoso, residuandosi o riducendosi in metallo libero; ovvero in ossido, ovvero in solfato. — Esempj:

Riduconsi in Ossidi	I Solfuri di Stagno — di Antimonio — di Bismuto — di Molibdeno
Riduconsi in Solfati	I Solfuri dei metalli alcalini — dei metalli terrosi — del Piombo — del Rame etc.

Esperienze

Qualunque solfuro, come altresì qualunque composto acido o salino contenga zolfo, se si riscaldi sopra un pezzo di carbone nella più interna parte della fiamma al cannello, dopo di averlo mescolato con 1 p: di borace e 2 p: di carbonato di soda, darà luogo alla produzione di una certa quantità di solfuro di sodio. — Esso, che fa testimonianza della presenza dello zolfo, può essere riconosciuto nei seguenti modi, cioè:

1° - Trattandolo con un poco di acido cloroidrico concentrato, il quale svolgeranne dell'idrogeno solforato riconoscibile ai precitati segni;

2° - Sciogliendo nell'acqua il residuo della calcinazione, e cimentando il liquido con qualche goccia di nitro prussiato potassico *(colorazione rossa);*

3° - Ponendo il globuletto della massa fusa dentro un cucchiajo d'argento ben forbito, e sovra esso umettandolo. — L'argento a contatto si macchia di nero.

L'acido cloroidrico decompone facilmente alcuni solfuri, abbenchè diluito; — per altri solfuri vuolsi acido concentrato o fumante. — Finalmente, sonvene alcuni che non si decompongono neppure per la influenza di quello.

Si decompongono:

Con Acido diluito . . Svolg: idrog: solfor: .	I Solfuri alcalini — alcalino-terrosi I Solfuri di Ferro — di Manganese — di Zinco — di Uranio
Con Acido concentrato	I Solfuri di Nickel — di Cobalto — di Piombo — di Antimonio
Non si disciolgono. .	I Solfuri di Arsenico — di Rame — di Mercurio — di Oro — di Platino etc.

Eccettuato il solfuro di mercurio, tutti sono decomposti per più o meno prolungato contatto con l'acido nitrico, o l'acido cloroidrico misto ad alcun poco di clorato potassico, nei quali casi havvi formazione di acido solforico, di un ossido metallico, o di un cloruro; ed anco può esservi precipitazione di zolfo libero se gli espedienti di ossidazione non sieno bastevoli, o cioè se l'acido non sia concentrato bastantemente, ovvero non prolungato abbastanza il contatto.

L'Acqua regia o il misto degli acidi azotico e cloroidrico (*Vedi i Reagenti*) attacca tutti i solfuri, eziandio quello di mercurio o il cinabro, il quale d'altronde resiste inalterato all'acido azotico.

Scaldati in una corrente di gas cloro, tutti i solfuri sono convertiti in cloruri-metallici, ed in cloruro di zolfo. — Questa reazione è utilizzata nelle valutazioni analitiche quantitative dello zolfo dai solfuri. — Infatti, per esempio:



$$K^2 S + Ch^4 = K^2 Ch^2 + SCh^2$$

Ma il cloruro di zolfo a contatto dell'acqua si decompone producendo acido cloroidrico, ed han luogo per successiva serie, le varie scomposizioni che qui accenniamo.

1° - Il cloruro di zolfo e l'acqua danno acido cloroidrico — acido iposolforoso — zolfo libero.

2° - L' acido iposolforoso e l'acqua danno zolfo - e acido solforoso.

3° - L' acido solforoso, l'acqua ed il cloro, danno acido solforico.

Perlochè, il processo conduce ad una valutazione dello zolfo libero e dell' acido solforico, il primo dei quali si raccoglie e si pesa direttamente; ed il secondo si precipita mediante il cloruro baritico nei modi che più opportunamente verranno altrove indicati.

Varj altri procedimenti conducono alla valutazione dello zolfo dei solfuri metallici, e poichè questa operazione analitica non di rado è assai importante, così gioverà dar cenno dei principali.

Consistono essi, questi varj procedimenti:

1° - Nella combustione della zolfo mediante lo azotato potassico;

2° - Combustione mediante il clorato di potassio;

3° - Acidificazione mediante gli acidi azotico, etc.;

4° - Ossidazione mediante il cloro attraverso un liquido alcalino;

5° - Nella trasformazione dello zolfo in acido solfidrico, il quale fassi passare in una soluzione di arsenito di soda. (*V. Acido solfidrico*);

6° - Nella separazione dello zolfo mediante lo jodio; (*Processo applicabile ai polisolfuri alcalini*).

1° - Acidificazione mediante gli azotati.

Esperienza

Tutti i solfuri possono essere analizzati con questo processo, il quale vuolsi condurre praticamente come segue, cioè:

Prendonsi	*Del solfuro metallico*	P:	1
	Carbonato di soda anidro . . .	»	3
	Nitrato di potassa puro. . .	»	4

Fassene un miscuglio con una bacchetta di vetro, e s'introduce dentro un crogiuolo di platino o di porcellana, in cui gradatamente si scalda finchè la massa si fonda,

nel quale stato mantiensi per qualche poco di tempo. — Indi il residuo freddato si tratta con acqua stillata, si filtra lavando bene ciò che rimane indisciolto nel filtro, e nel liquido raccolto si precipita l'acido solforico esistente in stato di solfato potassico, mediante lo azotato baritico. *(Il liquido sia acido).*

Il solfato di bario che si precipita deve essere raccolto per filtrazione, lavato perfettamente, asciutto e calcinato nei modi che sono altrove indicati. *(Vedi Acido solforico).*

P: 100 *di Solfato baritico equiv: a Zolfo* P: 13,73

Il residuo insolubile che consta di ossido metallico, di carbonato, ed anco talora di metallo, può essere subbietto di una particolare analisi concernente il metallo, o gli altri componenti del minerale.

Se il solfuro proposto contenesse del piombo, poichè il suo ossido sciogliesi nelle soluzioni alcaline, fa d'uopo eliminarlo dalla soluzione alcalina prima di sottoporlo alla filtrazione; — lo chè facilmente si ottiene facendovi passare a traverso dell'acido carbonico in corrente gassosa. — La filtrazione elimina il carbonato metallico, e quanto altro può essere estraneo alla quesita valutazione.

Avvertenza. — Vi sono dei solfuri che per il più piccolo riscaldamento perdono dello zolfo. Per questi composti fa d'uopo modificare il miscuglio col quale debbonsi fondere, siccome appresso, cioè:

Solfuro . . .	P: 1	— *Nitro* . .	P: 8	mescolare
Carbonato di soda »	4	— *Sale marino* »	24	

Il cloruro di sodio deve essere scevro affatto di solfati, ed asciutto perfettamente che non decrepiti etc. etc. Del resto procederassi come fu detto.

2° - Combustione col Clorato potassico.

1° - *a* Per via secca.

1 - Quando si bruciano i solfuri, o lo zolfo mediante gli azotati *(per es: il nitro)* e che debbesi poi valutare lo zolfo per precipitazione in stato di solfato di bario, havvi lo inconveniente della più difficile separazione di

questo sale in presenza o dell'acido azotico, o degli azotati. — Nella pratica una tale concomitanza vuolsi evitare — ed è perciò che talvolta hassi ricorso al clorato potassico, in sostituzione del nitro.

Se non che, il clorato non puossi impunemente adoperare con qualunque solfuro, imperocchè sonvene alcuni, che mescolati con esso, e scaldati, di repente esplodono (1). Per questi occorre aumentare assai la proporzione del carbonato di soda, ed unirvi anco' talora del carbonato potassico, seguendo del resto i modi della pratica, quali furono snperiormente indicati.

Miscuglio di	*Solfuro da analizzare* . . .	P:	1
	Clorato potassico	»	3
	Carbonato di soda	»	4

Promiscuerassi bene il proposto solfuro al carbonato di soda, e questo successivamente al clorato.

I crogiuoli di porcellana nei quali espongonsi a fusione i sopracitati miscugli, escono dall'esperienza alcun poco attaccati; ma ciò poco importa, relativamente alla determinazione dello zolfo.

2° - *b* Per via liquida.

Questo procedimento d'analisi si fonda sulla scomposizione del clorato di potassio, per opera dell'acido cloroidrico. — L'acido clorico riducesi in cloro, e lo zolfo è convertito in solfato potassico, da cui nei soliti modi precipitasi l'acido solforico mediante il cloruro o lo azotato di bario.

Fa d'uopo che il clorato, e l'acido cloroidrico sien puri, o almeno scevri affatto di solfati; lo chè è indispensabile.

Esperienza.

Il solfuro ridotto in polvere tenuissima porrassi dentro un matraccetto, insieme al clorato di potassa del pari polverizzato *(separatamente)* quindi vi si affonderà dell'acido cloroidrico a poco a poco e di media concentrazione (2). Chiudesi con un vetro da orologio o altrimenti

(1) Il trisolfuro antimonico. — Il Fahlerz, minerale rameico (*Solfantimonito, e Solfarsenito di rame, e di ferro*).

(2) Puossi adoperare ancora al medesimo effetto l'Acido azotico.

l'orifizio del recipiente, e si lascia per qualche tempo in riposo fintantochè tutto il clorato di potassa sia decomposto, ed allora si scalda a bagno-maria finchè cessi del tutto lo svolgimento del cloro. Lo zolfo trovasi per lo più sciolto o acidificato del tutto, ed in tal caso puossi procedere alla precipitazione più volte indicata mediante il cloruro baritico.

Se avvenga che lo zolfo non sia per quel primo effetto totalmente disciolto, potrassi in ogni modo compierne l'acidificazione, rinnovando alcun poco e il clorato e l'acido sopra il misto residuale, e moderatamente scaldando a bagno-maria.

Peraltro, se lo zolfo veggasi separato e fuso in un globulo giallo, potrassi anco direttamente valutare, dopo averlo lavato bene, e asciutto cautamente. Pesatolo, fa d'uopo verificare se esso non abbia in se parte alcuna dei materiali del misto, e ciò si consegue scaldandone a rosso una determinata parte ovvero anche la totalità. Lo zolfo si dissipa, e se havvi del quarzo, della ganga silicea, ovvero come talvolta avviene del solfato di piombo, della barite etc. questi rimangono fissi, ed il complessivo lor peso debbesi detrarre dal peso dello zolfo già valutato impuro.

Ora può avvenire, che il residuo della combustione dello zolfo contenga altresì un solfato insolubile, prodotto dalla reazione simultanea tra il solfuro, il clorato, e l'acido, ed in tal caso il peso complessivo dello zolfo quesito, si deduce:

a - **Dall'Acido solforico del liquido;**

b - **Dallo Zolfo isolato, o indisciolto;**

c - **Dal Solfato insolubile.**

Il quale ultimo fa d'uopo scomporre per fusione che fassegli subire in un crogiuolo di platino con un miscuglio di carbonato di potassa e di soda, nei modi che saranno altrove indicati. *(Vedi Acido solforico e Solfati).*

Non occorre procedere per fusione del misto conforme fu detto, se il solfato insolubile del quale trattiamo, sia di piombo; imperciocchè in tal caso basta mantenerlo a contatto per qualche tempo, ed a freddo con una so-

luzione di bicarbonato di potassa e di soda, l'uno o l'altro dei quali converte il solfato piombico in carbonato, mentre l'alcali è proporzionatamente ridotto in solfato solubile, da cui puossi precipitare l'acido solforico nei modi già mentovati.

3° - Acidificazione mediante l'Acido azotico.

Solfuri e Acido azotico.

Esperienza.

Si polverizza finamente il sulfuro, e s'introduce pesato dentro un piccolo tubo di vetro chiuso da una parte; poi tubo e solfuro pongonsi dentro un recipiente che si possa chiudere ermeticamente, ed in cui già versammo dell'acido azotico fumante, e rossigno, ma peraltro scevro del tutto d'acido solforico. Ha luogo una energica reazione subitamente tra l'acido ed il solfuro, per cui fa d'uopo chiudere di subito il vaso, e lasciare che la reazione si compia di per se stessa. Dopo di che si agita alquanto il misto, e se non succede un nuovo svolgimento di vapori si toglie il turacciolo, si lava con un poco d'acido azotico, e si riscalda alcun poco il recipiente.

Ora, puossi verificare o che lo zolfo sia completamente scomparso per sua totale acidificazione; — ovvero che ve ne rimane ancora dello indisciolto.

Nel primo caso procedesi direttamente alla precipitazione dell'acido solforico in solfato baritico;

Nel secondo caso brucerassi lo zolfo aggiungendo al misto acido del matraccio alcun poco di clorato potassico; — ovvero alcun poco d'acido cloroidrico, od abbandonando il miscuglio ad un moderato calore di bagno maria.

Peraltro, se lo zolfo isolato nel liquido acido è fuso in un globulo giallo, per modo che possa argomentarsi non contenere esso residui del primitivo solfuro non attaccato dall'acido azotico, potrassi ancora isolare per diluzione del liquido, e per filtrazione, o altrimenti, e valutare nel modo che superiormente indicammo.

Avvertenza. — Sonvi solfuri di tali metalli che per ossidazione ingenerano composti *(ossidi)* non solubili nel-

l'acido azotico, come lo stagno, l'antimonio e simili; — e ve ne sono altri che producono solfati insolubili, come il piombo, il bario ec. In questo ultimo caso fa d'uopo a dirittura determinare la completa acidificazione dello zolfo (se pure ve ne ha del natante nel liquido) mediante il clorato di potassio, come fu detto; inquantochè sia difficile giudicare della completa dissoluzione dello zolfo, se questo si trovi promiscuato per avventura a molta quantità di un prodotto insolubile.

4° - Solfuro e Cloro in soluzioni alcaline.

Lo zolfo libero, per ipotesi promiscuato a della ganga terrosa, ovvero anche un qualsivoglia solfuro ridotto in polvere fina, se facciansi lungamente bollire con una soluzione di potassa caustica scevra di solfati del tutto, si sciolgono sotto la influenza di una corrente gassosa di cloro.

Indipendentemente dall'azione del cloro, cioè pel solo effetto della liscivia alcalina, sciolgonsi lo zolfo libero, ed i solfuri d'arsenico e d'antimonio.

Del resto, in generale lo zolfo di qualsivoglia solfuro posto nelle preaccennate condizioni, convertesi rapidamente in solfato di potassa, mentre gli ossidi metallici restano come insolubili.

Dal liquido alcalino diluito, filtrato, ed acidulato con acido cloroidrico, precipiterassi l'acido solforico mediante il cloruro di bario disciolto, siccome altrove si nota.

Se il minerale sulfureo è di piombo, o se ne contiene, il precitato metallo convertesi in superossido affatto insolubile.

Se il minerale contenga, come già supponemmo i solfuri d'arsenico o d'antimonio, i lor radicali escono acidificati dalla reazione, e si sciolgono nell'alcali e quindi nel solfuro alcalino che si è formato.

Se il procedimento di cui si tratta si applichi a del solfuro di ferro, si formeranno del solfato di potassa, e dell'idrato di sesquiossido di ferro, il quale per lo effetto del cloro convertirassi in ferrato di potassa che colorisce il liquido di rossigno. — In questa contingenza fa d'uopo sospendere la corrente del cloro, e scaldare per alcun

poco il miscuglio con una piccola quantità di quarzo polverizzato, onde decomporre l'acido ferrico o il ferrato suddetto.

L'applicazione di questo processo di analisi vuole per condizione che i solfuri sieno polverizzatissimi, onde agevolare lo effetto ossidante del cloro, contrariato talvolta dallo sviluppo del gas ossigeno.

Lo Zolfo { **dei Solfuri alcalini, o** / **dei Solfuri alcalino-terrosi**

Lo jodio scompone i solfuri alcalini di qualsivoglia grado, unendosi al radicale metallico e liberandone a proporzione lo zolfo. — Il veicolo appropriato a sciogliere e trar seco lo zolfo precipitato, è il solfuro di carbonio. — Pertanto il processo d'analisi di cui diciamo, si fonda sopra tali principj.

Esperienza

Si prendono per es: 10 gram: del proposto solfuro, e si sciolgono in acqua stillata, fatta precedentemente bollire per privarla d'aria atmosferica. La soluzione, compresa l'acqua dei lavacri fassi giungere esattamente a 100 cent: cub:, dei quali si prendono soltanto 10 cent: cub: corrispondenti ad 1 grammo del solfuro da analizzarsi, e si introducono a misura dentro un tubo graduato di circa 50 cent: cub: di capacità, e munito nella sua parte inferiore di una chiavetta costruita nel vetro stesso.

Aggiungerassi a poco a poco in cosiffatto tubo inferiormente chiuso, una soluzione di jodio preparata nelle seguenti proporzioni, cioè:

Jodio.	P:	1
Joduro di potassio.	»	1
Acqua stillata.	»	5

Lo jodio aggiunto salificandosi a proporzione del contenuto solfuro, sparisce grado a grado a contatto della soluzione solfurea, la quale debbesi volta per volta agitare. — Bisogna giungere con la soluzione dello jodio a tal punto, che precisamente l'aggiunta in più di una piccolis-

sima proporzione di soluzione jodifera colorirebbe il liquido. — D'altra parte, la scomposizione del solfuro è completa, quando si vede che il liquido non annerisce più una listarella di carta già bagnata con una soluzione di solfato ferroso ed asciutta, segno che non havvi più solfuro alcalino nel misto.

Allora si versano nel tubo istesso circa 10 ccnt: cub: di solfuro di carbonio, e chiudendo bene col dito l'orifizio del tubo si agita fortemente, cosicchè lo zolfo sciolgasi bene nel solfuro, il quale poi quando si pone in quiete verticalmente il tubo, si riduce di subito nella sua parte inferiore, e puossi goccia per goccia raccogliere dentro una capsuletta di porcellana.

Fa d'uopo rinnuovare ancora due volte l'aggiunta del solfuro di carbonio e la sua promiscuazione col liquido, onde spogliarlo completamente dello zolfo precipitato.

Il solfuro di carbonio si dissipa per evaporazione spontanea, e lascia lo zolfo che puossi direttamente pesare.

5° - Valutazione del Solfido idrico mediante l'Acido Arsenioso, e lo Jodio

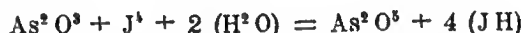
Analisi Volumetrica

1° - Lo jodio per affinità prevalente decompone come già vedemmo, il solfido idrico precipitandone a misura lo zolfo. — Infatti:



$$J^2 + S H^2 = 2 (J H) + S$$

2° - D'altra parte lo jodio stesso reagendo sopra l'acido arsenioso e l'acqua, determina la superacidificazione dell'acido arsenioso istesso, formandosi dell' acido jodoidrico.



$$As^2 O^3 + J^4 + 2 (H^2 O) = As^2 O^5 + 4 (J H)$$

Supposto che il misto contenga bastantemente alcali *(soda o potassa)* da saturare l'acido jodoidrico, lo jodio che a contatto della soluzione d'amido colorasi tanto sensibilmente in azzurro, non produrrà questo effetto in un miscuglio di acido arsenioso e d'amido, fintantochè saravvi acido arsenioso da convertire in acido arsenicico.

Lo jodio può dunque servire alla valutazione quantitativa dell' acido arsenioso contenuto in una soluzione commista d' amido.

3° - L' altro fatto complementare di questo processo volumetrico consiste in questo, che il solfido idrico precipita l'acido arsenioso in solfuro insolubile come segue, cioè :



$$As^2O^3 + 3(H^2S) = As^2S^3 + 3(H^2O)$$

Pertanto $\begin{cases} 4 \text{ Jodio} = (127 \times 4) = 508 \\ = 1\ As^2O^3 = \ldots\ldots\ 246 \end{cases}$

Inoltre $\begin{cases} 1\ As^2O^3 = 3(H^2S) = 102 \\ = \text{Zolfo} \ldots\ldots = 96 \end{cases}$

Dato che in una soluzione graduata, cioè contenente una quantità precisamente nota di acido arsenioso, si versi una soluzione di solfido idrico in misura parimente nota, l' acido arsenioso sarà precipitato in solfuro insolubile, proporzionatamente alla quantità del solfido idrico contenuto nel liquido che ci proponiamo di analizzare.— Così, parte dell' acido arsenioso è stata precipitata in solfuro, e parte è rimasta intatta nel liquido promiscuo. — È appunto questa ultima quantità che debbesi determinare mediante la soluzione dello jodio (1).

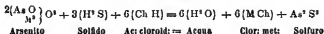
In conseguenza di queste premesse teoriche, fan d'uopo due soluzioni normali per la pratica sperimentale di un tale processo, e cioè:

1° - Soluzione normale d'Acido arsenioso;

2° - Soluzione normale dello Jodio.

(1) Riassumendo abbiamo nei casi generali:

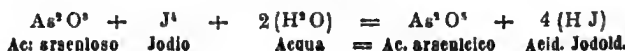
Prima reazione



$$2\left.\begin{matrix}(As\,O \\ M^3\end{matrix}\right\}O^3 + 3(H^2S) + 6(Ch\,H) = 6(H^2O) + 6(M\,Ch) + As^2S^3$$

Arsenito **Solfido** **Ac: cloroid: = Acqua** **Clor: met:** **Solfuro**

Seconda reazione



$$As^2O^3 + J^4 + 2(H^2O) = As^2O^5 + 4(H\,J)$$

Ac: arsenioso **Jodio** **Acqua** **= Ac. arsenicico** **Acid. Jodoid.**

Soluzione normale arseniosa.

L'acido arsenioso che debbesi adoperare per la preparazione di questa importante soluzione normale, conviene che sia scevro di solfuro, o d'altre impurezze.

A questo effetto si sceglie di quello limpido e sublimato

Pr.	*Acido arsenioso suddetto* . . .	*Gr:*	4,95
	Acqua stillata	»	250
	Carbonato di soda cristallizzato .	»	25

Ancora fa d'uopo che questo sale di soda sia scevro di solfuri, di iposolfito, o di solfito di sodio. — L'acido arsenioso sia in polvere fine; la mistura fassi bollire dentro un matraccio, agitandola di tempo in tempo fintantochè la soluzione sia completa, allora vi si aggiunge alcun poco di acqua stillata, e si filtra a freddo dentro un recipiente-matraccio, o un cilindro graduato a misura di litro, e con l'acqua dei lavacri se ne compie il volume fino ad 1 litro precisamente.

Cent: cub: 1 contiene Gr: 0,00495 di Anidrido arsenioso

Soluzione normale di Jodio

Lo jodio del commercio non suole essere puro come conviene alla preparazione di una soluzione normale. — Pertanto a questo e ad altri simili oggetti si depura nel modo seguente.

Si mescola lo jodio del commercio (per es: 4 parti) con 1/4 in peso di joduro di potassio, ed il miscuglio posto dentro una capsula di vetro o di porcellana, si copre con un'altra simile capsula alla interna superficie della quale deve aderire per sublimazione lo jodio purificato. — La capsula che lo contiene si espone sopra una lastra di ferro moderatamente scaldata, e così lo jodio si solleva in vapori e cristallizza in lamine splendenti, etc.

Perchè sia assolutamente scevro di cloro, fa d'uopo talvolta procedere anche una seconda volta alla sua sublimazione, nel modo istesso che fu descritto.

La capsula alla quale si sublima lo jodio debbesi esporre in un disseccatore (*Vedi pag. 152)* all'oggetto di asciu-

garlo perfettamente. — Con siffatto jodio, preparasi la soluzione normale, come segue:

Pr. *Jodio purificato*	*Grammi*	12,7
Joduro di potassio puro. . .	»	18
Acqua stillata	»	250

Si opera la soluzione del misto, e quindi si diluisce fino a portarlo a 1000 cent: cub:, ovvero 1 litro esattamente.

Tal soluzione dicesi *deci-normale,* inquantochè gr: 12,7 sono la decima parte del peso atomico dello jodio che appunto è 127 (1).

Pratica del processo volumetrico — Esperienza

Supponiamo che debbasi determinare la quantità del solfido idrico esistente in un acqua molto solfurea (2).

Prendonsi di	*Soluzione d'acido arsenioso*	*Cent: cub:*	10
	Acqua solfidrica	»	20
	Acido cloroidrico. . . .	*Gocce*	10

o quanto basta a produrre una reazione decisamente acida. — Mescolati i liquidi si forma del solfuro d'arsenico che si precipita. Allora, si diluisce con acqua stillata fino a 300 cent: cub:, e la soluzione si passa a traverso un filtro asciutto ricevendola in un bicchiere del pari asciutto. — Il saggio fassi cadere sopra 100 cent: cub: = alla terza parte della totalità. Questa soluzione misurata per lo esperimento si neutralizza con bicarbonato di soda, e quindi si mescola con un poco di soluzione d'amido (3) e si analizza quantitativamente, mediante la soluzione normale dello jodio.

(1) Fa d'uopo conservare la soluzione di jodio in recipienti relativamente piccoli, e mantenuti pieni; ciò che vuol dire che 1 litro di soluzione debbesi repartire in varj piccoli recipienti.

(2) Questo processo non è rigorosamente applicabile a soluzioni solfidriche se queste fossero diluitissime. — Per es: a 3 per 1000 di solfido idrico.

(3) La soluzione dell'amido non si mantiene, e d'altra parte è incomodo di doverla preparare volta per volta. — Puossi ottenere una soluzione che si conserva, nel modo seguente. — Prendesi:

Amido . . .	P. 1		P. 1
Acqua stillata	» 8	=	» 15
Cloruro di calci .	» 7		

Ora, poichè le due soluzioni così dello jodio come dell' acido arsenioso si equivalevano, il saggio si riduce a trovare la quantità dell' acido arsenioso che è rimasto non convertito in solfuro dall' acqua solfidrica.

Soluzione decinor: jodica. . *Cent: cub:* 1,0000
Acido arsenioso . . . . . *Grammi* 0,0495

E prossimamente 1 cent: cubico, corrisponde ad 1 centigrammo d' acido arsenioso.

LE ACQUE EPATICHE

Determinazione dello Zolfo epatico

Lo zolfo epatico può trovarsi nelle acque minerali principalmente in tre condizioni diverse, cioè:

1° d'Acido solfidrico = Idrogeno solforato, ec.;
2° di Solfidrato di solfuro;
3° di Solfuro alcalino, e specialmente sodico.

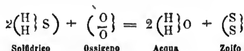
Dicesi *epatico* lo zolfo di tali combinazioni, avvegnachè sotto la influenza dell'acido carbonico, o dell'aria atmosferica, svolgasi feditamente come solfido idrico.

Non entra in questa categoria dei composti sulfurei lo zolfo dell'acido solforico, o dei solfati esistenti nelle acque minerali.

Se l'acqua solfurea è ricca di bicarbonati alcalini, e d'acido carbonico libero, i solfuri normalmente coesistenti sono in parte decomposti, e l'acqua contiene in tal caso il solfido idrico libero che debbesi valutare distintamente. — Anco il solo acido carbonico tuttochè in piccola

E si mescolano bene insieme. Quando il miscuglio è diventato gelatinoso o colloso, si agita bene, e quindi si diluisce con circa p: 250 d'acqua stillata, si lascia in riposo, ed il liquido limpido saturato di cloruro di sodio, serbasi in luogo freddo. — Poche goccie di tal soluzione servono egregiamente come la colla d'amido recente, o come le carte reagenti amidate.

quantità contenuto, vale se la temperatura è piuttosto elevata, a rendere libero l'idrogeno solforato, e fetente l'acqua. — Se l'acqua è incolora, contiene per lo più del monosolfuro di sodio. — Se dessa è giallastra, essa contiene il solfuro sodico ad un grado superiore di solforazione, e quando l'azione dell'aria sia stata assai più efficace, parte del solfuro può trovarsi ridotta in iposolfito, senza che occorra dire, che acque siffattamente modificate spesso biancheggiano, e sono torbidiccie per zolfo divisissimo precipitato. — Infatti:



Nella determinazione dello zolfo epatico di un acqua minerale, fa dunque d'uopo distinguere la natura della combinazione, cui vuolsi applicare il procedimento analitico. Imperciocchè, un modo occorra per valutare il solfido idrico libero; un modo per valutare lo zolfo in condizione di solfuro, ed uno per aver conoscenza di quello che può esistervi in condizione di solfidrato di solfuro, come eziandio di iposolfito. — Esporremo ordinatamente questi processi diversi.

Il Solfido idrico libero

Esperienza.

Il miglior modo di valutare isolatamente il solfido idrico di un acqua minerale è quello di farvi passare in modo continuo, per lungo tempo ed alla temperatura ordinaria, una corrente di gas idrogeno puro, evitando quanto è possibile, lo accesso dell'aria. — Il gas che si sviluppa dovrassi ricevere dentro una soluzione di nitrato d'argento ammoniacale, entro cui il solfido idrico ingenera tosto del solfuro d'argento insolubilissimo.

Il solfuro d'argento che si separa può venire raccolto sopra di un filtro pesato, e debbesi accuratamente lavare ed asciugare perfettamente onde calcolarne lo zolfo, e conseguentemente il solfido idrico proporzionale.

Ecco i fondamenti numerici della preaccennata valutazione:

100 *p. di Solfuro d'argento*	=	*Zolfo*	P:	12,900
100 *p. di Zolfo*	=	*Solfido*	»	106,25

Grammi 1.35 { a zero temp: / a 0,760 } = *Cent: Cub:* 1000

Rigorosamente operando, debbesi il solfuro d'argento ottenuto decomporre mediante l'acido nitrico puro, convertendone lo zolfo in acido solforico, dal peso del quale argomentare quello dello zolfo e del solfido idrico.

Meglio giova riscaldare questo solfuro semplicemente disseccato a + 100 gradi, in una corrente di gas idrogeno puro, pel quale la totalità dello zolfo è eliminata, sì che non resta che argento metallico da cui fassi la deduzione analitica summentovata.

Peraltro, puossi ritenere che il solfuro d'argento può venire impunemente asciugato a + 100 gradi, senza che si scomponga o si ossidi, e che essendo stato raccolto sopra di un filtro anticipatamente pesato, la quantità ottenuta fornisce il dato utile della esperienza.

Solfido dei Solfidrati — e Zolfo dei solfuri

Esperienze

La corrente del gas idrogeno di cui dicemmo, non elimina dall'acqua se non che il solfido idrico in stato di libertà, indipendentemente affatto dall'idrogeno solforato che può esistervi in combinazione coi solfuri alcalini.

Se non che è da avvertire, che se l'acqua minerale contenesse del bicarbonato di calce in apprezzabile quantità insiememente a del solfuro di calcio, questo potrebbe per l'acido carbonico influire sopra il solfuro terroso, e svolgerne del solfido idrico, indipendentemente da quello che già può trovarvisi in istato di libertà.

Quando siamo sicuri che tutto l'idrogeno solforato eliminossi dall'acqua per opera della corrente del gas idrogeno (lo che si vede dal non prodursi più annerimento nello azotato d'argento) si aggiunge rapidamente all'acqua così spogliata affatto di solfido, una soluzione

di cloruro manganoso, o di acetato di manganese, o di cloruro ferroso *(non di solfati)*, e di bel nuovo fassi passare l'idrogeno puro in corrente attraverso l'acqua. — L'uno o l'altro dei mentovati sali, vengono precipitati in solfuro dipendentemente dal solfuro alcalino che per ipotesi esisteva nell'acqua in condizione di solfidrato; — laonde il solfido idrico salificante il solfuro alcalino, vien posto in libertà e tratto via dalla corrente dell'idrogeno.

Il solfuro d'argento per avventura ottenuto in questa seconda fase della esperienza, o valutasi a parte, ovvero si unisce al primo per valutarlo complessivamente.

Quanto ai solfuri o di ferro o di manganese debbonsi rapidamente filtrare, senza punto lavarli, ma insieme col filtro si debbono ossidare mescolandoli (o l'uno o l'altro) con un poco di clorato di potassa in polvere, ed irrorandoli a poco a poco con dell'acido cloroidrico concentrato. — Si operi dentro un matraccetto di vetro, coprendone l'orifizio con un imbuto o altrimenti.— Il contatto di questi reagenti fassi durare per qualche ora, quindi moderatamente si scalda il misto (fra 30 e 40 gradi), e poi vi si aggiungo dell'acqua stillata, e di nuovo si scalda tanto che tutto il clorato di potassio sia decomposto, ciò che si vede da questo, che l'aggiunta di un poco di acido cloroidrico, più non determina punto svolgimento di cloro.

Nel liquido limpido siffattamente ottenuto, si precipita l'acido solforico in solfato baritico, mediante il cloruro di bario. Dal peso del solfato ottenuto deducesi quello dello zolfo che preesisteva nell'acqua in istato di solfuro alcalino.

Abbiamo per tal guisa determinato della proposta acqua minerale solfurea:

1° Il Solfido idrico libero;

2° Il Solfido idrico dei solfidrati;

3° Lo Zolfo dei solfuri.

Gli Iposolfiti

Esperienze

Se avvenga che l'acqua minerale contenga altresì degli iposolfiti, insiememente ad un solfuro alcalino, potrassene avere contezza nei modi seguenti, cioè:

a) Eliminando previamente dall' acqua il solfido idrico libero con la corrente dello idrogeno, conforme fu detto;

b) Precipitando da una quantità nota d'acqua la totalità dello zolfo epatico mediante una soluzione di azotato d'argento non punto ammoniacale, e valutando esattamente il solfuro d'argento ottenuto;

c) Precipitando similmente da una quantità eguale d'acqua gia priva di solfido idrico, il solo zolfo del solfuro alcalino, mediante una soluzione d' argento fortemente ammoniacale. Questo reagente infatti non influisce punto sopra gli iposolfiti, in presenza di una quantità eccedente di ammoniaca.

Ora, la differenza in peso che passa tra il solfuro d'argento ottenuto nella prima, e nella seconda esperienza, ci fornisce il dato per valutare lo zolfo complessivo del solfuro alcalino, e dello iposolfito, come di queste ultimo solo.

Considerando che il valore terapeutico delle acque minerali solfuree, principalmente dipende dalla quantità dello *zolfo epatico* che esse contengono, possiamo talvolta proporci senz' altro questa complessiva valutazione, ed in tal caso nessuno espediente analitico è più valevole di quello dello azotato d' argento fortemente ammoniacale.

Per esso nessun altro composto d'argento puossi precipitare insiememente al solfuro, dal peso del quale (asciutto a + 100 gradi) deducesi come esponemmo, lo zolfo epatico.

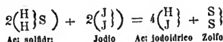
Ancora una soluzione molto diluita di azotato o di cloruro di cadmio vale perfettamente allo scopo, inquantochè non si precipita che del solfuro cadmico, senza alcuna concomitanza di solfuro prodotto da iposolfiti, i quali non influiscono sopra quel reagente.

Ecco i dati analitici da valere pei calcoli delle sovraccennate valutazioni.

100	di	*Solfuro d'argento.* . .	=	*Zolfo*	P:	12,93
100	di	*Solfuro di cadmio* . .	=	*Zolfo*	»	22,20
100	di	*Solfido idrico*	=	*Zolfo*	»	94,19
100	di	*Solfuro sodico*. . . .	=	*Zolfo*	»	40,93
100	di	*Iposolfito cristallizzato* .	=	*Zolfo*	»	25,84

Jodo-solfimetria

Ancora è noto come tra lo jodio ed il solfido idrico avvenga di subito una scomposizione, in virtù della quale lo jodio convertesi in acido iodoidrico, e si precipita dello zolfo.



$$2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S\Big) + 2\left(\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right\}\Big) = 4\left(\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\}$$

Ac: solfidr: — Jodio — Ac: jodoidrico — Zolfo

Ora, possono trovarsi insieme la colla d'amido e lo jodio, senza che la reazione tanto caratteristica si manifesti, quando insieme con essi esista del solfido idrico. — Fintantochè havvi di questo composto, la reazione jodica non puossi manifestare.

2 *atomi di Jodio* = 127 × 2 = 254 = $(H^2 I^2)$
2 *atomi d' Idrogeno* . . . = 2 ⎫
1 *atomo di Zolfo* . . . . = 32 ⎭ = $H^2 S$

Laonde p. 254 di Jodio, equivalgono a p. 34 in peso di Idrogeno solforato.

Dupasquier cui debbesi questo procedimento analitico, aveva proposto l'uso di una soluzione graduata di jodio nell'alcool, e molte determinazioni del solfido idrico di parecchie acque minerali, vennero effettuate in tal guisa. — Se non che, la soluzione alcoolica dello jodio non puossi conservare inalterata per molto tempo, comunque a dir vero la reazione tra lo jodio e l'idrogeno dell'alcool suo dissolvente sia lenta assai. — La esperienza ha insegnato che una soluzione dello jodio nello joduro potassico conservasi inalterata del tutto, e quindi debbesi preferire. — Tal soluzione secondo Filhol si prepara nel seguente modo, cioè:

Jodio puro fuso	*Gram.*	10	Vol. 1000 cent. cub.
Joduro di potassio . . .	»	12,5	
Acqua stillata.	*Litri*	1	

NB. — Esperienze successive a quelle di Dupasquier hanno provato che il relativo stato di saturazione dell'acqua in solfido idrico, influisce sopra la esattezza

delle indicazioni solfidrometriche. — Il saggio instituito sopra un'acqua molto solfurea, non dà luogo a quella decisiva colorazione violetta che è consequenziale al contatto dell'jodio e dell'amido. — Il misto assume piuttosto un colore rossiccio violaceo, — e fa d'uopo diluirlo perchè lo effetto caratteristico della reazione completa succeda. Ancora havvi influenza il bicarbonato di soda, il quale non vizia la combinazione tra l'jodio e l'amido, ma in qualche parte turba la franca manifestazione del consueto effetto.

Operando successivamente, con quantità eguali d'acido solfidrico ma di diluzione differente, ottengonsi graduazioni solfidrometriche, alcun poco diverse. — Veggansi in prova del fatto, le resultanze sperimentali seguenti:

Per 20 cent. cubici di dissoluzione solfidrica.

Soluzione di jodio. . .	*Cent: cub:*		8,6—8,8
Diluita — soluz. idem .	»	»	9,4—9,4
Con bicarbon. di soda. .	»	»	9,8—9,6

Apparisce manifesto che la decomposizione non avviene in maniera del tutto eguale nell'uno o nell' altro caso, e che havvi qualche lievissima causa di errore inerente allo stesso procedimento.

Del resto, il colore azzurro del misto dopo un certo tempo dileguasi, forse per l'azione tra lo jodio e lo zolfo: o forse per quell'effetto disidrogenante che lo jodio spiega sull'amido, come su tutte le sostanze organiche in generale.

La pratica del saggio consiste semplicemente nello stemprare un poco di colla d'amido in un volume determinato dell'acqua solfurea, e nel versarvi in appresso mediante un beccuccio graduato la soluzione jodica, fintantochè la colorazione caratteristica dello joduro d'amido non sia manifesta. Dalla quantità della tintura jodica che fu necessaria allo effetto, si argomenta la quantità del solfido idrico esistente nell'acqua. Possiamo all' uopo consultare la seguente tavola di Dupasquier, la quale comprende parecchi gradi, con la corrispondente indicazione della quantità dello jodio, dello zolfo, e del solfido idrico in peso e in volume.

TAVOLA Solfidrometrica di Dupasquier

Gradi solfi-dromet:	Jodio in Grammi	Zolfo in Grammi	Acido solfidrico in Grammi	Acido solfidrico In cent: cub: a 0,76 e 0
0.1	0.001	0.00012735675	0.0001352643	0.08743244343
0.2	0.002	0.000254	0.000270	0.174864
0.3	0.003	0.000381	0 000405	0.262299
0.4	0.004	0.000509	0 000541	0.349729
0.5	0.005	0.000636	0.000676	0.437162
0.6	0.006	0.000764	0.000811	0.524594
0.7	0.007	0.000891	0 000946	0.612027
0.8	0.008	0.001018	0 001082	0.699459
0.9	0.009	0.001146	0.001217	0.786891
1	0.01	9 001273	0.001352	0.874324
2	0.02	0 002547	0.002705	1.748648
3	0.03	0.003810	0.004057	2.622973
4	0.04	0.005094	0.005410	3.497297
5	0.05	0.006367	0.006763	4 371622
6	0.06	0 007641	0.008115	5.245946
7	0.07	0.908914	0.009468	6.120271
8	0.08	0.010188	0.010821	6.994595
9	0.09	0.011463	0 012173	7.868919
10	0.1	0.012735	0.013525	8.743244
20	0.2	0.025471	0.027051	17.486488
30	0.3	0.038107	0 040579	26.229732
40	0.4	0.050942	0.054105	34.972977
50	0.5	0.063678	0.067632	43.716221
60	0.6	0 076414	0.081156	52.459466
70	0.7	0.089149	0.094685	61.202710
80	0.8	0.101885	0.108205	69.945954
90	0,9	0.114631	0.121737	78.689199
100	1	0.127356	0.135257	87.432443
200	2	0.254713	0.270528	174.864886
300	3	0.381070	0.405792	262 297320
400	4	0.509427	0.541057	349.729733
500	5	0.636783	0.676321	437.162247
600	6	0.764140	0.811583	524.594660
700	7	0.891497	0.946850	612.027103
800	8	1.018853	1.082053	699.459547
900	9	1.146310	1.217378	786.891990
1000	10	1.273567	1.352643	874.324434

Questa tavola non comprende varie gradazioni intermedie che pur possono verificarsi nella esperienza. — Supponiamo per esempio che sieno stati necessarj 22 gradi e $^1/_{10}$ per un litro d'acqua solfurea; — la tavola non fornisce direttamente la valutazione quesìta, ma facilmente si trova coi dati seguenti dedotti pur dalla tavola istessa, cioè:

Zolfo per 22 $^1/_{10}$	Acido solfidrico 22 $^1/_{10}$
20 = 0,025471	17,4864 Cent: cubici.
2 = 0,002577	1,7486
$^1/_{10}$ = 0,000127	0,0874
Zolfo 0,028175	19,3224 Solfido Id:

Ordinariamente si può fare uso di una soluzione normale di jodio nello joduro potassico, più diluita di quella che sopra indicammo, proporzionandola al peso atomico dello jodio.

Soluzione normale.

Jodio puro. (1)	*Grammi*	12,7	1 litro
Joduro di potassio . . .	»	20,0	
Acqua distillata	*Cent. Cub:*	1000	

(1) La soluzione è deci-normale, 12,7 corrispondendo ad $^1/_{10}$ d'atomogrammo. — Lo jodio deve essere puro, e disseccato sopra l'acido solforico, ovvero il cloruro di calcio. Di rado avviene che il commerciale jodio sia acevro di cloro, per lo che conviene sempre accertarsi dei limiti di questa impurezza che ha molta influenza sui resultati analitici. — Per esempio si giunge a tal condizione mediante il liquore normale di acido arsenioso il quale si prepara come appresso, cioè:

Acido arsenioso.	*Grammi*	4.95	1 litro
Bicarbonato di soda . . .	»	15.00	
Acqua distillata.	*Cent: Cub:*	1000	

1. centim: cubico contiene gram: 0.00495, di anidrido arsenioso.

L'acido arsenioso ed il bicarbonato di soda sciolgonsi dapprima a parte con quanto basta d'acqua stillata, ed il volume si riduce successivamente a 100 cent: cubici (1 litro) sovraccennati.

Per fare il saggio della soluzione jodica, si versano 10 cent: cub: della soluzione arseniosa dentro un bicchiere, poi vi si aggiunge alcun poco di soluzione d'amido, e quindi con un beccuccio graduato si soprafonde la soluzione jodica fintantochè la tinta azzurra apparisca. Ora, se furono

Le avvertenze che non debbonsi dimenticare nel saggio solfidrometrico, sono le seguenti, cioè:

1° Che l'acqua non abbia una temperatura superiore a 40 o 50 gradi;

2° Che essa non sia alcalina;

3° Che la quantità del solfido idrico contenuta non superi 0,04 per %;

a - Se l'acqua è troppo calda conviene raffreddarla in un recipiente chiuso prima di farne il saggio;

b - Se l'acqua è alcalina conviene aggiungervi alcun poco di acido, ovvero di cloruro di bario;

c - Finalmente, se l'acqua fosse troppo ricca di solfido idrico converrebbe diluirla con volumi ben noti d'acqua stillata.

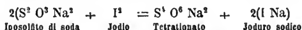
La scomposizione del solfido idrico essendo espressa dalla equazione;

$$I^2 + H^2 S = 2(H I) + S$$

la quantità del solfido idrico presente nell'acqua (libero o combinato), vien data dalla proporzione dello jodio impiegato; infatti:



La soluzione jodica non limita i suoi effetti al solo solfido idrico, ma pone in libertà lo zolfo epatico tutto, inclusivamente quello degli iposolfiti che per avventura vi fossero contenuti. — Infatti:



(Grammi 127 di Jodio = 248 Iposolfito)

necessarj a questo effetto 10,2 cent: cub: poichè 1 cent: cub: della soluzione jodica corrisponde a 10 diviso per 10,2 (= 0,98039 della soluzione arsenicale — 1 cent: cubico di soluzione jodica è = 0,98039 cent: cubico di soluzione arseniosa); e così inversamente.

1 cent: cub: di soluzione arseniosa è = grammi 0,0127. Jodio.

L'Acido solforico

Generalità

Caratteri — Liquido scolorito, denso e come oleoso, pesante 1,85, inodoro, attraente l'acqua dall'aria atmosferica, a contatto della quale tanto si diluisce che può raddoppiare di volume. — Bollente a + 326. — Miscibile all'acqua in tutte le proporzioni, e con le prime svolgente calorico in copia.

L'Anidrido = SO^3 è un corpo bianco, cristallizzato in lunghi e sottili aghi rassomiglianti all'asbesto; — fumante a contatto dell'aria, solubilissimo nell'acqua, con la quale è pericoloso porlo direttamente a contatto in notevoli quantità, potendo qnasi esplodere.

L'Acido solforico ordinario, o monoidrato = ($SO^4 H^2$) è l'acido più potente che si conosca; infatti esso sposta od elimina tutti gli altri dalle loro combinazioni saline.

L'Acido solforico libero, in soluzione comecchè diluita; e similmente i solfati solubili sono precipitati dalle soluzioni dei sali baritici, e particolarmente dal cloruro di bario, che è il preferibilissimo fra tutti i reagenti dell'acido solforico e dei solfati.

Ancora le soluzioni dei sali di piombo bastano a precipitare in modo bastantemente dimostrativo, l'acido solforico ed i solfati solubili; ma questi reagenti piombici non valgono di gran lunga il cloruro di bario summentovato.

E poichè i sali di piombo, come lo azotato, l'acetato etc: precipitano in simigliante modo parecchi altri acidi come il carbonico, l'ossalico, il tartarico, il fosforico o i sali solubili corrispondenti, havvi una diversità tra qualunque di questi sali precipitati del piombo, ed il solfato piombico a paragone, inquantochè quest' ultimo non è solubile nell'acido azotico diluito, mentre che gli altri vi si disciolgono.

Dato che l'acido solforico esista in una soluzione in stato libero, ed altresì in condizione di solfato, non puossi aver contezza di questa sua duplice condizione, nè dallo effetto che vi producono i reagenti baritici, nè dallo arrossamento delle carte di laccamuffa. Infatti, i sali

baritici solubili precipitano tanto l'acido solforico libero, come altresì quello dei solfati solubili. — E quanto alle carte reattive questo è da vedersi, cioè, che parecchi solfati abbenchè neutri chimicamente, le arrossano.

Nel caso presupposto conviene evaporare la soluzione mista di un solfato e d' acido solforico libero, e quando sia assai concentrata si mescola ad un eccesso d'alcool pur concentrato, il quale precipita tutti i solfati neutri, eccettuati quelli di sesquiossido di ferro, di sesquiossido di cromo, ed alcuni altri a radicale dotato di poca energia chimica.

Il liquido alcoolico separato per filtrazione o altrimenti si evapora, quindi si versa dell' acqua stillata sopra il residuo, e si precipita l' acido solforico libero mediante il cloruro di bario, nei modi e con le diligenze che verranno ulteriormente narrate (1).

Un altro modo di constatare la presenza dell'acido solforico libero simultaneamente a dei solfati neutri, comecchè valevoli ad arrossare le carte di laccamuffa, è il seguente:

Discioglierassi una piccolissima quantità di zucchero di canna nel proposto liquido contenente per ipotesi uno o più solfati neutri, e qualsivoglia traccia d'acido solforico libero, ed il misto verrà evaporato in una capsula di porcellana, a molto moderata temperatura. Il residuo è caratterizzato da una macchia nera se veramente il liquido contiene dell' acido solforico libero; ovvero la macchia è verde o verdastra se la quantità dell' acido solforico è esiguissima. Basta infatti che un liquido contenga 1 parte d'acido solforico libero per 8000 p: d'acqua perchè questo effetto della macchia patentemente si vegga.

Nessuno dei solfati neutri, abbenchè arrossanti le carte di laccamuffa, produce tal reazione, la quale permette di poter conoscere la presenza dell'acido solforico esistente per avventura nell'aceto sofisticato siffattamente.

La natura solforica di un sale insolubile (*di un solfato*) puossi dimostrare nel modo seguente, cioè:

(1) Dopo il contatto dell'alcool con l'acido solforico, può avvenire che non tutto l'acido solforico sia precipitato dal cloruro di bario.

a - Se il solfato è insolubile nell'acqua perchè è basico (come il Solfato di mercurio $Hg SO^4, 2 Hg O$; il Solfato basico di zinco = $Zn SO^4, Zn O$; il Solfato tribasico di rame = $Cu SO^4, 2 Cu O, 3 H^2 O$ etc:) aggiungerassi al sale proposto dell'acido cloroidrico che vale nella maggior parte dei casi a disciogIierlo, e nella soluzione potrassi precipitare il solfato di barite insolubilissimo mediante il cloruro di bario.

b - Se il solfato proposto non sia solubile nell'acqua, e non negli acidi diluiti, come per es: sono i solfati di barite, di stronziana, di calce, di piombo e simili, faransi bollire con una soluzione di carbonato di potassa puro. Lasciato poscia il liquido tanto che si rischiari, decantasi, e sopra il sale indisciolto si aggiunge anche una volta un poco di soluzione potassica e si fa bollire novellamente. — Nei liquidi limpidi per filtrazione, e raccolti insieme si versa acido cloroidrico quanto fa duopo a rendere acido il misto, e poi vi si affonde una soluzione di cloruro di bario, per la quale l'acido solforico è precipitato, nel caso che veramente il sale proposto fosse un solfato.

I Solfati. — Generalità

Per quello che concerne le proprietà differenziali dei solfati rispetto ai solventi loro, ricorderà lo studioso, che:

1° - **Quasi tutti sono insolubili nell'alcool;**

2° - **Quasi tutti sono solubili nell'acqua;**

3° - **I Solfati basici non si disciolgono;**

e sciolgonsi ordinariamente nei liquidi acidi.

Un solo solfato è del tutto insolubile, almeno dentro i confini delle possibili nostre valutazioni, e questo è il Solfato di bario, Solfato baritico, etc.

Altri sonvene pochissimo solubili, come a mo'd'esempio:

Solfato di calcio. . .	P. 1	in	500	P: d'acqua
Solfato di stronzio . .	» 1	in	9000	
Solfato di piombo .	» 1	in	22000	

Il solfato di piombo perde della sua normale solubilità, se l'acqua sia acidula d'acido solforico. — Infatti esige allora 36,500 p: d'acqua per sciogliersi:

Quanto alla suscettibilità a decomporsi per opera del riscaldamento, riterrassi che:

Non sono decomponibili i Solfati	di Potassio	— di Sodio
	di Calcio	— di Bario
	di Litio	— di Magnesio - di Piombo

Tutti gli altri solfati si decompongono dando libero dell' anidrido solforico, ovvero dell' anidrido solforoso, e dell' ossigeno, secondo la natura del radicale metallico.

Tutti i solfati sono decomposti, quando si scaldano fortemente promiscuati a carbone, o a sostanze organiche producenti carbone (1).

Riduconsi in solfuri i Solfati	di Potassio	— di Sodio
	di Bario	— di Calcio
	di Magnesio	— di Stronzio e di Piombo

Tutti gli altri solfati scompongonsi, peraltro svolgendo acido, o anidrido solforoso.

Quei solfati che designammo come insolubili nell'acqua, o nei liquidi acidi, rendonsi solubili, o per dire più esattamente scompongonsi affatto, per fusione con carbonato di soda (*un carbonato alcalino*) giusta la reazione che diamo a mo' d' esempio:



$$SO^4Ba + CO^3Na^2 = SO^4Na^2 + CO^3Ba$$

Ora, se la massa residuale trattisi con acqua bollente, (*non acida*), e la soluzione si filtri, avrassi in quella l'acido solforico tutto salificato dalla soda, o dalla potassa, e nel residuo il radicale del solfato insolubile, ridotto in carbonato. — Se questo sia per lavacri disceverato affatto da ogni traccia di solfato alcalino, potrassi trattare con acqua acidulata d'acido cloroidrico, ed avere in cloruro il radicale metallico. (*Cloruro di bario*, *di stronzio*, *di calcio etc.*).

Dalla soluzione semplicemente acquosa sopraccennata, si potrà precipitare del tutto e valutare l'acido solforico,

(1) Poichè sovente il carbone contiene dei solfati, nelle analisi esatte fa d'uopo adoprare dell'acido tartarico commisto ad un poco di soda, e calcinare forte il miscuglio. — L'acido organico fornisce il carbone.

mediante il cloruro di bario, o l'azotato baritico, come reagenti.

Sono per ebollizione, a contatto del carbonato d' ammoniaca;

Decomponibili affatto { Il Solfato di stronzio
Il Solfato di calcio

Non decomponibile { Il Solfato di bario

(Vedi a suo luogo, lo esercizio concernente la separazione quantitativa del bario, dello stronzio, del calcio).

Al cannello tutti i solfati commisti, con un poco di carbonato di soda, ovvero ancora con un miscuglio di 1 p: di borace, e 2 p: di carbonato di soda, scaldati nella più interna fiamma, residuansi in solfuri.

Ciò che di tal trattamento rimane, sciogliesi nell' acqua, e la soluzione;

1° - Annerisce a contatto l'argento forbito,
2° - Svolge per gli acidi, solfido idrico,
3° - Colorasi in rosso pel nitroprussiato.

La perla trasparente che danno i solfati, o qualsivoglia composto solfureo quando si scaldano sopra un uncinetto di platino alla fiamma di un beccuccio di Bunsen, dopo averli mescolati con un poco di carbonato di soda (già saturato di silice) è gialla, o rossa a seconda della quantità dello zolfo contenuto.

Analisi quantitativa.

Determinazione dell'Acido solforico

Esperienze

Lo studioso può proporsi di determinare la quantità dell'acido solforico costituente un sale di ben nota composizione, per es: il Solfato di soda cristallizzato.

Questo sale contiene d'acqua di cristallizzazione parti 55,90, la quale può essere eliminata del tutto scaldando il sale con precauzione e a poco a poco dentro un crogiuolo di platino. L'acqua si dissipa totalmente e puossi portare il crogiuolo a rossezza.

Se il sale è puro, e se la operazione è stata condotta diligentemente, la perdita ascende in peso a p: 55,90 per % come dicemmo.

La determinazione dell'Acido solforico può instituirsi o sopra un peso definito del sale deacquificato; ovvero sul sale istesso cristallizzato = $Na^2 SO^4 + 10$ *acqua.*

Si scioglie nell'acqua stillata il proposto solfato di soda, e alla soluzione limpida si aggiunge un poco d'acido cloroidrico, e si precipita mediante una soluzione di cloruro di bario. *(Vedi Reagenti).*

Puossi anco fare uso di una soluzione di acetato baritico.

Ora è da avvertire, che nelle rigorose valutazioni non conviene mai:

a - Nè fare uso dello azotato baritico;

b - Nè acidulare il liquido d'acido azotico;

Imperciocchè, lo azotato baritico abbenchè in tenuissima quantità, pur si precipita sempre commisto al solfato baritico, nè valgono i lavacri se non che prolungatissimi, a disceverarnelo (1).

Il liquido in cui fu precipitato l'acido solforico mediante un lieve eccesso del reagente baritico, ordinariamente non passa limpido per filtrazione, ed è vano affatto pretenderlo. — Debbesi invece riscaldare insiememente al precipitato fin quasi alla ebollizione; — poi si lascia per qualche tempo in riposo tanto che il solfato baritico sia tutto raccolto sul fondo del recipiente, ed il liquido limpidissimo si possa separare quasi del tutto per decantazione, ovvero mediante un sifone.

Sopra il Solfato di bario bianco, grave e melmoso si versa dell'acqua calda in quantità relativamente grande, vi si aggiungono alquante gocce di acido cloroidrico, e si lascia ancora per qualche tempo (dopo averlo bene agitato) in riposo in luogo tepido. Finalmente anco una volta si decanta il liquido limpido, e si raccoglie il

(1) Per regola generale conviene evitare oltre che l'acido nitrico, anco la presenza di tutti gli acidi che formano con la barite dei sali insolubili, o poco solubili, abbenchè i resultanti composti, sieno solubili nell'acido cloroidrico (*Ossalati — Tartrati — Fosfati*).

solfato baritico sopra di un filtro pesato, che non con viene sia di carta troppo sottile.

Facciansi doppj i filtri ove occorra.

Sul filtro debbonsi proseguire accuratamente i lavacri con l'acqua stillata, fintantochè questa non cessi affatto d'intorbidarsi per l'aggiunta di qualche goccia d'acido solforico diluitissimo, ovvero di un solfato solubile.

Tal prova negativa dimostra che il solfato di bario è disceverato affatto da ogni residuo del reagente adoprato.

Meglio assai che non i proseguiti lavacri sul filtro, vale la pratica delle lavature per decantazione, conforme indicammo. Infatti, reiterando 4 o 5 volte l'acqua calda e leggiermente acidula sul precipitato baritico, puossi completamente lavare, senza incontrarsi nello inconveniente che il liquido passi lattiginoso dal filtro.

Il Solfato di barite raccolto deve essere asciugato a calore di stufa, e quindi in crogiuolo di platino grado a grado scaldato, e calcinato.

Quando in una analisi di tale particolare natura, non siasi potuto evitare la concomitanza dell'acido nitrico, o degli azotati, in tal caso il solfato di barite è quasi sempre commisto ad alcun poco di azotato baritico. — Il solfato che si vuol valutare, si libera da questa impurezza cospargendolo di un poco di carbonato d'ammoniaca in polvere o in soluzione. Per riscaldamento si elimina il sale aggiunto, parte del quale ha servito a ridurre lo azotato in carbonato baritico. — Nelle determinazioni assai rigorose, conviene trattare a questo punto con un poco d'acido cloroidrico il solfato di barite, e lavarlo quindi accuratamente, onde eliminarne il sale di bario formatosi estraneamente al solfato.

La distruzione della materia cartacea del filtro da cui per lo più non si distacca il solfato, avviene assai facilmente nel crogiuolo di platino, senza che si abbia a temere qualsiasi parziale riduzione del solfato di bario in solfuro.

P: 100 di Solf: di bario =	*Barite* .	P:	65,67—76
	Acid: solf:	»	34,33—40
P: 100 di Solfato di soda =	*Soda* . .	P:	43,66—31
	Acid: solf:	»	56,34—40

Pertanto, se l'analisi proposta fu esattamente condotta,

Otterrassi da { *Solfato di soda anidro.* P. 100,00
{ *Solfato di bario* . . . » 164,11

Solfato di barite — Proprietà.

Importa conoscere bene le proprietà di questo composto, essendo esso di capitale importanza nelle valutazioni analitiche, concernenti l'acido solforico ed i solfati, che sono materiali ovvj in una moltitudine di sostanze.

Il Solfato di barite ottenuto per precipitazione, se non è purificato, può contenere con molta facilità azotato baritico, o cloruro di bario, adoperati come reagenti di precipitazione.

Ancora, se il liquido su cui si opera ne contenga, il precipitato baritico può contenere esso pure del sesquiossido di ferro.

Il Solfato di barite che si ingenera per lo effetto dell'acido solforico, ancorchè diluito e in eccesso sul cloruro di bario, sempre contiene di questo ultimo sale che puossi eliminare con trattamenti d'acido azotico, ma non già con la sola acqua bollente.

Solo, il Solfato di barite non si scompone per qualsivoglia riscaldamento.

Solo, non è minimamente solubile nell'acqua fredda o bollente. — Il cloro libero può determinare una sensibile solubilità del solfato baritico. — Quanto alla influenza dissolvente degli acidi, è stato osservato che:

Parti 1000 { *d'Acido azotico a* 1,032 *sciolg*: P: 0,062
{ *d'Acido azotico* » 1,167 *sciolg*: » 2,000

Cent: cub: { 230 *d'Ac: clor:* » 1,02 *sciolg*: *Gr*: 0,048
{ 80 *d'Ac: acet:* » 1,02 *sciolg*: » 0,002

Valutazione volumetrica dell'Acido solforico

In due modi puossi per via volumetrica determinare la quantità dell'acido solforico libero, o di una combinazione solubile, e questi modi consistono:

1° Nella precipitazione completa dell' acido mediante un volume determinato, ed un poco eccedente il neces-

sario, di cloruro di bario, e nella consecutiva valutazione di questo eccesso del reagente impiegato. — La differenza ci indica la quantità dell'acido solforico ricercato. — E poichè lo eccesso della barite si precipita in carbonato, il saggio puossi ridurre ad un esperimento alcalimetrico;

2º Puossi in simile guisa precipitare l'acido solforico con una soluzione graduata di cloruro di bario, ed in appresso valutare questa quantità eccedente di cloruro, mediante una soluzione pur graduata di cromato di potassa, il quale precipita la barite in cromato, ed un lievissimo eccesso basta a colorire di giallo il liquidò misto.

Esperienze — Pratica del processo.

La soluzione del cloruro di bario si prepara nelle proporzioni seguenti, cioè:

Cloruro baritico cristal:	*Gr:*	122
Acqua distillata	»	1000

A volume esattamente di 1 litro. — Cent: cubici 1000 — 1 centim: cubico di tal soluzione corrisponde a gr: 0,40 di Acido solforico.

Se il liquido da analizzarsi fosse acido troppo, dovrassi neutralizzare previamente con un poco di carbonato di soda scevro di solfati assolutamente; — se per converso fosse alcalino, dovrassi acidificare leggermente con un poco di àcido cloroidrico. Nella soluzione così preparata, e nota in peso od in volume, si verserà il reagente baritico mediante un beccuccio graduato in quantità come dicemmo un poco eccedente, ma per un numero noto di cent: cubici.

Il misto si lascierà per alquanti minuti in luogo caldo, e quando il solfato di barite siasi per sedimento raccolto, si precipiterà la eccedente barite senza previa filtrazione, mediante una soluzione mista di carbonato d'ammoniaca, e d'ammoniaca libera; — la quale permette di constatare facilmente il lieve eccesso del carbonato precipitante, per mezzo della carta arrossata di laccamuffa.

Il sale baritico misto di carbonato e solfato si raccoglie diligentemente sopra di un filtro, e si lava fintanto-

chè l'acqua dei lavacri più non dia segno di reazione sopra la carta di laccamuffa leggierissimamente arrossata. — Una tale precauzione debbesi considerare come imprescindibile, o di rigore.

Ora, il processo è ridotto a valutare mediante un acido di densità definita, la quantità del carbonato di barite che è commisto al solfato.

Egli è evidente che dalla quantità totale e già nota del cloruro di bario, sottraendo quella che fu convertita in carbonato di barite, la rimanente è esattamente proporzionale all'acido solforico del liquido preso ad esaminare.

L'acido di cui fassi uso è quello nitrico che debbesi graduare accuratamente (1), cioè fa d'uopo conoscere con molta esattezza a qual volume di una soluzione normale di soda corrisponda un volume di esso. Quest'acido del resto, deve essere scolorito, scevro di cloro, e d'acido nitroso, e di un peso specifico tra 1,35 e di 1,4. — Se fosse impuro d'acido nitroso, o ipoazotico dovrebbesi diluire con 2 volumi di acqua stillata, e farlo bollire finchè divenga scolorito del tutto.

L'acido normale così diluito, ha presso a poco la densità di 1,04. (6,4 *d'acido effettivo per* %). — Per graduarlo in modo rigoroso hassi ricorso ad una soluzione normale di soda caustica la quale si prepara nelle proporzioni seguenti, cioè:

Idrato di soda all'alcool. . .	*Grammi*	32
Acqua stillata.	*Cent: Cub:*	950

Sciolgasi e si riduca la soluzione esattamente ad 1 litro. (1 cent: cubico di tal soluzione, neutralizza perfettamente grammi 0,054 d'acido azotico).

Conviene con qualche esperimento diluire così la soluzione dell'acido, da equivalere reciprocamente o neutralizzarsi volume per volume con quella dell'alcali. — Per esempio se per 20 cent: cubici di acido azotico leggermente arrossato con laccamuffa facesser d'uopo 24 cent: cub: di soluzione di soda per ripristinare la tinta azzurrognola, converrebbe aggiungere all'acido 4 cent: cub:

(1) V. la tavola di pag. 397.

d'acqua, per ridurlo ad equivalere volume per volume alla soluzione normale di soda (1).

Ripeterassi, ciò fatto, lo stesso esperimento, onde accertarsi della equivalenza proposta tra la soluzione dell'alcali, e quella dell'acido.

Avvertenze

Alcuni sali diminuiscono la suscettibilità della barite ad essere precipitata dall'acido solforico; tali sono in special modo il cloruro di magnesio, l'azotato d'ammoniaca, ed i citrati alcalini, nel quale ultimo caso, l'aggiunta di un poco d'acido cloroidrico elimina lo inconveniente.

L'acido metafosforico ancora impedisce talvolta in parte o del tutto, la precipitazione della barite; ed il precipitato è impuro d'acido fosforico.

Già dicemmo che tutti i solfati sono scomposti al fuoco se si riscaldano promiscuati a carbone, o a sostanze carbonizzabili. — Il solfato di barite riducesi per siffatto modo in solfuro (2).

Scaldato a rosso con del sale ammoniaco *(Cloruro d' ammonio)* si decompone, ma imperfettamente.

Le soluzioni fredde dei bicarbonati alcalini, o del carbonato d'ammoniaca quasi non vi esercitano azione decomponente; in simile guisa, cioè con pochissimo effetto, vi agiscono il carbonato di potassa o di soda a freddo: — Le soluzioni bollenti peraltro, a lungo andare lo disfanno del tutto riducendolo in carbonato baritico, e gli alcali diventando solfati.

Per fusione coi precitati carbonati alcalini, il solfato di barite facilmente, e completamente si decompone.

Acido solforoso — e Solfiti

Acido solforoso — Anidrido solforoso

Gas incoloro, acido, invisibile, indecomponibile pel calore, soffocantissimo, pesante 2,23 — coercibile per

(1) Questa diluzione può farsi a proporzione sull'acido tutto.

(2) Peraltro, difficilmente in modo completo.

pressione e raffreddamento in liquido mobilissimo, limpidissimo, bollente a — 10, solidificabile a — 80.

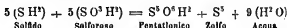
L'anidrido solforoso sciogliesi rapidamente nell'acqua, e la soluzione perde l'acido solforoso non solamente quando si scalda, ma ancora alla temperatura ordinaria.

Gassoso o sciolto l'acido solforoso è un efficacissimo agente di riduzione; infatti:

Esso riduce o disossida	Il Cloruro aurico,	in oro metallico
	L'Acido cromico	in sesquiossido verde
	L'Acido arsenicico	in acido arsenioso
	I Sali ferrici	in sali ferrosi
	Gli Acidi telluroso, selenioso,	in telluro, selenio ec.

Esperienze

1ª - Una soluzione di acido solforoso rapidamente è decomposta dal solfido idrico con formazione d'acido *pentationico* e precipitazione di solfo. — Vedi la reazione:



$$5\,(S\,H^2) + 5\,(S\,O^3\,H^2) = S^5\,O^6\,H^2 + S^5 + 9\,(H^2\,O)$$

Solfido — Solforoso — Pentationico — Zolfo — Acqua

2ª - La soluzione dell'acido solforoso scioglie lo zinco senza svolgimento di gas, ingenerandosi un solfito, ed un iposolfito di zinco:



$$Zn^2 + 3(SO^3\,H^2) = SO^3\,Zn + S^2\,O^2\,Zn + 3(H^2\,O)$$

In presenza dell'acido cloroidrico, siffatta scomposizione dà luogo allo svolgimento dell'idrogeno solforato, ed è la reazione tanto sensibile che puossi per questo modo manifestare la più piccola quantità d'acido solforoso in una soluzione, ed anco nell'acido cloroidrico (1).

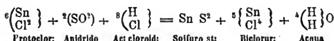
Gli acidi della serie tionica (iposolforoso, iposolforico. etc.) presentano l'istesso fenomeno. *(Veggasi).*

3ª - Quando si scalda una soluzione d'acido solforoso con del cloruro di stagno sciolto nell'acido cloroidrico, il metallo è grado a grado precipitato in solfuro giallo. Siffatta reazione è resa anche più sensibile mediante l'aggiunta di una qualche goccia di un sale rameico, avvegnachè formisi in tale contingenza del solfuro nero rameico.

(1) Puossi riconoscere mediante una listarella di carta inumidita con la soluzione dello acetato di piombo.

Simultaneamente svolgesi quasi sempre alcun poco di idrogeno solforato, facilmente manifestabile da una listarella di carta preparata con l'acetato di piombo, ed esposta all'orifizio del tubo dentro cui si fa la esperienza.

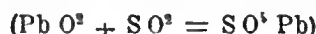
Del resto, la precitata reazione tra il cloruro stagnoso e l'acido solforoso, puossi simboleggiare come segue, cioè:



$$ {}^{6}\left(\begin{matrix}Sn\\ Cl^2\end{matrix}\right\} + {}^{2}(SO^2) + {}^{8}\left(\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\} = Sn\,S^2 + {}^{5}\left\{\begin{matrix}Sn\\ Cl^4\end{matrix}\right\} + {}^{4}\left(\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O $$

Protoclor: Anidrido Ac: cloroid: Solfuro st: Biclorur: Acqua

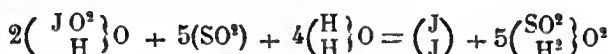
4ª.- L'acido gassoso, ed anco la sua soluzione nell'acqua sono trasmutati in acido solforico dal biossido di piombo, con assorbimento del gas nella prima condizione, e con scomparsa dello odore solforoso nel secondo caso. Formasi solfato di piombo, secondo la reazione.



$$ (Pb\,O^2 + S\,O^2 = S\,O^4\,Pb) $$

Biossido Anidrido Solfato piomb:

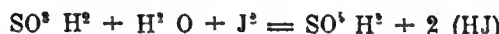
5ª - Se abbiasi un gas misto a mo' d'esempio d'acido solforoso, (nella più piccola traccia) d'aria atmosferica, d'acido carbonico etc: e vi si immerga una bacchetta di vetro bagnata con una soluzione di jodato di potassio e d'amido, immantinente vedrassi una colorazione in azzurro della bacchetta (o della carta così preparata), per la formazione dello joduro d'amido. — Lo Jodato è scomposto, e tra l'acido jodico, e solforoso havvi reazione che puossi significare col diagramma:



$$ 2\left(\begin{matrix}J\,O^2\\ H\end{matrix}\right\}O + 5(SO^2) + 4\left(\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O = \left(\begin{matrix}J\\ J\end{matrix}\right) + 5\left(\begin{matrix}SO^2\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2 $$

Jodato pot: Anidrido Acqua Jodio Ac: solfor: o Solfato K.

6ª - Tra i varj composti ossici dello zolfo, l'acido solforoso è il solo il quale in diluitissima soluzione, (per es: contenente 0,04 d'acido per 100) sia trasmutato in acido solforico completamente, per influenza dell'jodio, giusta la reazione:



$$ SO^2\,H^2 + H^2\,O + J^2 = SO^4\,H^2 + 2\,(HJ) $$

Solforoso Acqua Jodio — Acido-ico Acidi jodoid:

Similmente opera il cloro; perlochè puossi precipitare proporzionatamente o all' jodio, o al cloro, una corrispondente quantità molecolare d'acido soforico, mediante il cloruro, o lo azotato, o l'acetato baritico.

Tali modi sovvengono pure come espediente per la valutazione volumetrica dell'acido solforoso, valendosi all'uopo di una soluzione graduata di jodio nell' joduro potassico, giusta il diagramma sopradescritto.

Valutazione Volumetrica
dell'Acido solforoso — e dei Solfiti

Lo jodio e l' acido solforoso in presenza dell' acqua trasformansi in acido jodoidrico l'uno, in acido solforico l'altro, completamente siccome segue, cioè:



$$SO^3H^2 + H^2O + I^2 = SO^4H^2 + {}^2(IH)$$

In liquidi molto diluiti tale è lo effetto, pel quale lo jodio sparisce, proporzionatamente all' acido solforoso che si converte in solforico.

In liquidi relativamente concentrati, può avvenire una reazione inversa tra l' acido solforico e lo jodoidrico, producendosi in tale contingenza, acido solforoso, acqua ed jodio libero.

La prima reazione sempre si verifica in liquidi non contenenti molto al di là di 0,05 d'acido solforoso libero; ed è questa reazione quella che si utilizza per la valutazione volumetrica dell'acido solforoso.

Soluzione normale

Jodio puro ed asciutto	*Gram:*	5
Joduro di potassio puro	»	10
Acqua stillata	»	500

Lo jodio (1) come notammo deve essere puro per nuova sublimazione (*Vedi*) e deve essere perfettamente asciutto, per lunga esposizione dentro un disseccatore ad acido solforico, o a cloruro di calcio. (*V. pag. 152*).

Lo joduro di potassio deve essere perfettamente scolorito, ne debbe assumere tinta bruna per l' aggiunta

(1) Vedi anco a soluzione deciatomica dello jodio — (*Reagenti*)

dell'acido cloroidrico scevro di ferro più specialmente, o per l'aggiunta di un poco d'acido solforico.

Operata la soluzione dello jodio nell'joduro di cui la quantità può essere anco maggiore di quella soprаindicata, si porta la massa del liquido esattamente al volume di 1 litro, o 1000 cent: cubici.

1 Cent: cub: contiene Grammi 0,005 *di Jodio*

La pratica del saggio è la seguente.

Esperienza

Sia la soluzione solforosa diluita conforme accennammo, e contenga pure insiememente acido solforico, cloroidrico o acetico, nnirassi se faccia d'uopo ad acqua stillata; ma in tal caso occorre che sia ben privata di aria atmosferica per lo effetto di una ebollizione prolungata, ed il consecutivo raffreddamento in recipienti chiusi.

Se la soluzione contenga non solo acido solforoso, ma ancora solfiti, solubili o nell'acqua semplicemente, o negli acidi, il saggio varrà lo stesso. Se non che, quando contenga solfiti, fa d'uopo questi scomporre mediante l'aggiunta di un leggiero eccesso di acido solforico o cloroidrico, e nel caso della diluizione del liquido fa d'uopo impiegare dell'acqua stillata, assolutamente scevra per prolungata ebollizione d'aria atmosferica.

In tutti i casi, come apparisce, la valutazione cade sopra l'acido solforoso libero in diluitissima soluzione.

Al liquido su cui debbesi sperimentare con la soluzione dello jodio, si aggiunge un poco di colla d'amido, e quindi si versa sempre agitando goccia a goccia il liquore normale dello jodio, mediante un tubo graduato a centimetri cubici e frazioni.

Dalla quantità del liquore normale necessario a produrre lo effetto di una incipiente colorazione in azzurro, deducesi in peso la quantità dell'acido solforoso esistente nella soluzione che si analizza:

Gr: 0,005 *Jodio* $=$ 1 *Cent: cub: Gr:* 0,00126 *di* SO^2
Gr: $127 \times 2 = 254$ *Jodio* $=$ *Gr:* 64,000 *di* SO^2
$J^2 = (127 \times 2)$ reagisce su $SO^2,H^2 + H^2O$ (L'Anidrido)$= 64$

NB. — La rigorosa equivalenza della soluzione dello jodio, nelle investigazioni di molta precisione debbesi determinare con una speciale ricerca. *(V. Reagenti 394)*.

Determinazione dell'Acido solforoso per peso.

L'Acido solforoso libero, o in combinazione salina *(solfiti)*, oltrechè pel metodo volumetrico già descritto mediante lo jodio, puossi determinare per via del peso, in più modi, e cioè:

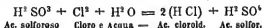
1º - **Mediante l'Acido azotico;**

2º - **Per mezzo del Cloro gas in corrente;**

3º - **Mediante un Azotato alcalino, o un Clorato.**

Ciascuno di questi modi conduce alla trasformazione dell'acido solforoso in solforico, ed alla equivalente valutazione di questo mediante il cloruro baritico.

Se il liquido contiene dell'acido solforoso libero, ovvero se è una dissoluzione di solfito molto diluita, non puossi contare sulla sua trasformazione mediante l'acido azotico concentrato, ovvero l'acqua regia, ovvero ancora il clorato di potassa e l'acido cloroidrico, come dirassi in appresso; — ma fa d'uopo avere ricorso al gas cloro in corrente, il quale trasformasi immediatamente in acido cloroidrico, riducendo nel tempo istesso l'acido solforoso in solforico.



$$H^2SO^3 + Cl^2 + H^2O = 2(HCl) + H^2SO^4$$

Ac. solforoso — Cloro e Acqua — Ac. cloroid. — Ac. solfor.

Esperienza

1º Data pertanto una soluzione d'acido solforoso diluita, e vogliasi pure di un solfito, vi si farà passare a traverso una corrente di gas cloro lavato *(Vedi)*, dopo avere neutralizzato il liquido acido con quanto basta di una soluzione di idrato di potassa, tenendo pure il liquido alcun poco alcalino. — Ogni perdita di acido solforoso eviterassi in tal guisa.

La corrente del gas cloro dovrà essere continuata attraverso il liquido alcalino e caldo, fintantochè non cessi di presentare la reazione alcalina.

La soluzione contiene allora la totalità dell'acido solforoso già libero, o dei solfati, in acido solforico (*solfati*) da precipitarsi mediante il cloruro di bario, conforme altrove fu detto.

Questo modo và diretto alla determinazione del solfato baritico ingenerato; — ma puossi per converso dedurre la quantità dell'acido solforoso o dei solfiti, dalla quantità dell'acido cloroidrico simultaneamente formato.

Infatti, se facciasi passare attraverso la soluzione di una quantità già pesata della proposta combinazione solforosa, (*solfiti*) una corrente di cloro gas puro fintantochè il liquido ne sia divenuto per saturazione giallo-verdastro, avremo nel liquido istesso i solfiti convertiti in solfati; — ed il cloro reagente ridotto a proporzione in acido cloroidrico. — Lo eccesso del cloro libero debbesi eliminare, e questo resultato si ottiene agitando il liquido con del mercurio metallico, fintantochè l'odore del cloro sia onninamente scomparso.

Si separa allora per filtrazione il mercurio eccedente, ed il cloruro mercurioso formatosi, e nel liquido filtrato si precipita e si valuta l'acido cloroidrico contenuto, mediante lo azotato d'argento: (*V: determinazione dello Argento — o del Cloro).*

Il peso del cloruro d'argento, è corrispondente al peso dell'acido solforoso trasformato in solforico.

P: *Cloruro d' argento* . . . . . . P. 100,00
Anidride solforosa . . . . . . » 44,59

Esperienza

2° La trasformazione dei solfiti in solfati puossi effettuare mediante l'acido azotico concentrato, o l'acqua regia o il clorato di potassio, e l'acido cloroidrico, quando il proposto solfito sia solido, ovvero in soluzione salina ben concentrata.

In tal caso porrassi il composto dentro un recipiente a turacciolo smerigliato, e vi si verserà sopra dell'acido nitrico fumante, a poco a poco, scaldando cautamente il misto in appresso. — Se il solfito fosse alcalino, o di tal natura che il solfato che si forma non si scomponga pel riscaldamento, potrassi dopo la completa azione del-

l'acido azotico, calcinare la massa dentro un crogiuolo di platino, e per tal modo si avrà il solfito trasmutato direttamente in solfato.

Si prestano a questo processo:

I Solfiti di	Potassio	— di Sodio
	Calcio	— di Bario — Stronzio
	Litio	— Magnesio etc.

Esperienza

3° Ancora, e più comodamente si possono i solfiti trasformare in solfati, mediante la calcinazione con un azotato alcalino *(il nitro p: esempio).*

Un peso determinato del proposto solfito in polvere mescolerassi con 5 volte tanto di nitrato di potassio puro polverizzato, e sul miscuglio posto dentro un crogiuolo di porcellana si cospargerà ancora alcun poco di nitro; — quindi si scalderà a poco a poco fintantochè la massa si fonda. — Il crogiuolo di porcellana in questa operazione viene alcun poco attaccato, ma puossi trascurare lo inconveniente. — Ovvero puossi più utilmente aggiungere al nitro suddetto, una eguale quantità di carbonato di potassa o di soda scevri di solfati del tutto, ed il nitro così preparato mescolare col solfito da analizzarsi, calcinando poi siffatto miscuglio dentro un crogiuolo di platino a calore di fiaccola (1).

Freddata la massa, si scioglie nell'acqua completamente se la base del sale non è tale da formare un solfato insolubile, o quasi. — La resultante soluzione si satura con acido cloroidrico, quindi se ne precipita l'acido solforico, mediante il cloruro di bario, e dal peso del solfato ottenuto nei modi già precedentemente descritti, si deduce quello dell'acido solforoso, o del solfito preso ad esaminare.

La molecola dell'Anidride solforosa è	=	**64**
La molecola dell'Acido solforico monoid:	=	**98**
La molecola dell'Anidride solforica	=	**80**

(1) Puossi impiegare eziandio il clorato di potassio, invece del nitro; — l'azione è più energica assai, e fa d'uopo aggiungere in maggior copia carbonato di potassa al sale, e gettare il miscuglio nel crogiuolo, a poco per volta.

Avvertasi che il solfato di bario ottenuto, comecchè mediante il cloruro di bario, nel caso attuale è sempre impuro di alcun poco di azotato baritico. *(V: preced:)*

Solfiti — e Solfati

Acido solforoso libero — ed Acido solforico

Separazione.

Il cloruro di bario precipita in condizione di assoluta insolubilità l'acido solforico, libero o combinato; — Non precipita l'acido solforoso, se la soluzione contenente per avventura entrambi gli acidi nominati, ovvero un solfito, e un solfato, sia acida d'acido cloroidrico.

D'altronde, puossi una soluzione mista del proposto genere, acidulare sempre con l'acido summentovato, e così ridurre lo argomento analitico, al caso della simultanea presenza dei due acidi solforoso, e solforico.

Esperienza

Pesato il sale e disciolto in acqua disaereata, o altrimenti pesata la quantità del liquido su cui vuolsi sperimentare, si acidula d'acido cloroidrico, e vi si effonde un lieve eccesso di cloruro di bario, il quale non precipita che l'acido solforico, da valutarsi secondo il peso del solfato ottenuto.

In un'altra quantità parimente determinata del proposto sale, o del miscuglio degli acidi summentovati, si provoca la superacidificazione dell'acido solforoso in solforico, o mediante la corrente del cloro gas, o per mezzo dell'acido azotico conforme fu detto. — Nel liquido così preparato si determina novellamente la quantità dell'acido solforico contenuto, mediante il cloruro di bario, e si pesa il solfato. — Ora, questo peso diminuito di quello precedentemente ottenuto, rappresenta per equivalenza l'acido solforoso convertito in solfato.

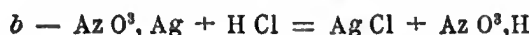
Peso molecolare del Solfato baritico . . .	**233**
Peso molecolare del Solfito baritico. . . .	**217**
P: 100 Solfato di barite = P: d'Acido solforoso	**27,46**

Ancora puossi giungere alla distinta separazione dei due proposti acidi o sali, in una medesima quantità di prodotto nel seguente modo, cioè:

Fassi passare una corrente di cloro gas a traverso la soluzione finchè ne sia soprassaturata. — Quindi si agita con del mercurio metallico, il quale separa lo eccesso del cloro in cloruro mercurioso insolubile. — Si filtra, e per mezzo dello azotato di barite si precipita il contenuto acido solforico in solfato baritico; — si filtra ancora, e si valuta l'acido cloroidrico che s'è formato per la scomposizione dell'acqua, mediante lo azotato d'argento. *(Vedi le reazioni)*.



a — $H^2SO^3 + Cl^2 + H^2O = 2(HCl) + H^2SO^4$



b — $AzO^3,Ag + HCl = AgCl + AzO^3,H$

P: 100 di Clor: d'argento { *Cloro.* . . P. 24.72 / *Ac: solforoso* » 22,30 }

Peraltro, piuttosto che valersi del cloro come espediente di superacidificazione dell'acido solforoso, giova meglio servirsi direttamente di una soluzione di jodio graduata, con la quale per via volumetrica rapidamente ed esattamente si giunge a conoscere la quantità del contenuto acido solforoso, conforme a quello che già precedentemente esponemmo.

Tal mòdo di analisi può commercialmente occorrere per lo esame di quel solfito di soda che nella industria tintoria o della carta, nomasi *Anticloro.*

Infatti, come e quando sia convenuto di adoperare come espediente di scoloramento lo ipoclorito di calcio, od il cloro, difficilmente i residui di questi agenti distolgonsi per semplici lavacri o dai tessuti, o dalla pasta cartacea, ed è noto che la loro azione distruttiva puossi di per se stessa dannosamente continuare.

L'anticloro, ovvero il solfito di sòda aggiunto in piccola proporzione ai materiali discolorati per cloro come fu detto, determina la conversione dei residui clorici in cloruro di sodio innocuo, ed in solfato sodico che i lavacri intieramente distolgono. — Ora, l'analisi di questo miscuglio commerciale di solfito e di solfato di soda che

si chiama *Anticloro,* può farsi come accennammo, inquantochè la sua efficacia, ed il suo valore commerciale dipendono nè più nè meno che dalla quantità del contenuto solfito.

L'Acido iposolforoso — Gli Iposolfiti

Generalità

L'acido iposolforoso libero mai non si ottiene. — La sua soluzione acquosa se venga concentrata, immediatamente si decompone; — se sia diluita, più lentamente, ma pur sempre si decompone in acido solforoso ed in zolfo.



$$S^2\,O^3\,H^2 = SO^3\,H^2 + S$$

È noto che dassi origine agli iposolfiti per digestione di un solfito con dello zolfo: ovvero per ossidazione di un solfuro solubile in contatto dell'aria; — ovvero per soluzione dello zolfo in un liquido idrato alcalino, nel qual caso contemporaneamente si forma un solfuro: la maggior parte degli iposolfiti sono solubili nell' acqua, tranne lo iposolfito di barite, che mal si discioglie.

Le loro soluzioni precipitano in bianco:

di Iposolfiti { I sali mercuriosi
I sali di piombo
Le soluzioni d'argento

i quali divengono rapidamente gialli, poi bruni ed anco neri, specialmente per opera del calore, dando luogo alla produzione di un solfuro metallico, e a dell' acido solforico che resta nel liquido, giusta la equazione seguente, che dassi a modo di esempio.

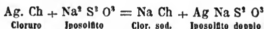


$$S^2\,O^3\,Ag^2 + H^2\,O = Ag^2\,S + SO^4\,H^2$$

Gli iposolfiti precipitano direttamente in nero col sotto-nitrato mercurioso; — in bruno col cloruro di stagno.

Gli Iposolfiti disciolgono { Il Cloruro di argento
Il Cloruro mercurico — Calomelano
Il Solfato di piombo

Tra questi, il cloruro di argento è sciolto in virtù della seguente reazione.

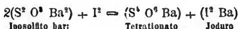


$$Ag.\ Ch + Na^2\ S^2\ O^3 = Na\ Ch + Ag\ Na\ S^2\ O^3$$

Cloruro — Iposolfito — Clor. sod. — Iposolfito doppio

L'acido cloroidrico decompone di subito gli iposolfiti con svolgimento di acido solforoso *(anidrido)*, e separazione di zolfo, il quale è giallo, e non bianco, siccome ordinariamente si vede quando esso è separato dalle sue soluzioni per influenze chimiche.

Lo jodio determina nella soluzione degli iposolfiti la immediata formazione di un joduro metallico, e di un tetrationato:



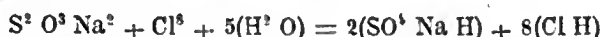
$$2(S^2\ O^3\ Ba^2) + I^2 = (S^4\ O^6\ Ba) + (I^2\ Ba)$$

Iposolfito bar. — Tetrationato — Joduro

Per questa reazione lo jodio sparisce grado a grado quando si pone in contatto di una soluzione di iposolfito. (*Vedi jodio*).

La scomposizione determinata dall' acido cloroidrico negli iposolfiti, e la reazione dello jodio ultimamente indicata, servono a caratterizzare distintamente gli iposolfiti dai solfiti, o l'acido iposolforoso dal solforoso.

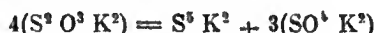
Sotto la influenza degli ipocloriti, o del cloro, gli iposolfiti sono completamente trasmutati in solfati anco alla ordinaria temperatura.



$$S^2\ O^3\ Na^2 + Cl^8 + 5(H^2\ O) = 2(SO^4\ Na\ H) + 8(Cl\ H)$$

Pel riscaldamento tutti gli iposolfiti sono scomposti convertendosi in polisolfuri ed in solfati; — ovvero in solfuri o solfati, con svolgimento di anidrido solforoso, e combustione dello zolfo che separossi nella prima scomposizione.

Per esempio, gli iposolfiti alcalini;



$$4(S^2\ O^3\ K^2) = S^5\ K^2 + 3(SO^4\ K^2)$$

Trattati con zinco ed acido cloroidrico, gli iposolfiti comportansi come i solfiti, dei quali già indicammo la reazione. (*Vedi*).

Valutazione dell'Acido iposolforoso — Iposolfiti.

Dato un semplice iposolfito, cioè senza mistura di solfato, o altro sale, puossi determinare analiticamente la quantità dell'acido iposolforoso:

1° - **Mediante l'Acido azotico fumante;**

2° - **Per mezzo dell'Acqua regia;**

3° - **Mediante il Clorato di potassa e l'Acido cloroidrico.**

Questi procedimenti sono applicabili in special modo agli iposolfiti solidi, peraltro con la precauzione di operare a poco a poco, conforme venne indicato per la combustione dei solfuri in simile trattamento.

Ancora puossi ridurre in solfato un iposolfito, fondendolo insieme con del nitro puro, o del clorato di potassa, l'uno o l'altro commisti pur sempre con una eccedente quantità di carbonato di soda puro, onde prevenire la troppo energica reazione tra i sali ossidanti e lo iposolfito, avvegnachè potrebbe esservi quasi esplosione.

La massa residuale della fusione operata dentro un crogiuolo di platino, trattasi poi con l'acqua, e dalla resultante soluzione acidulata d'acido cloroidrico, precipitasi poi l'acido solforico formato, mediante il cloruro baritico.

Dal peso del solfato deducesi lo iposolfito.

Nelle soluzioni iposolfitiche, la superossidazione dell'acido puossi effettuare mediante la corrente del cloro, secondo la reazione che di sopra accennammo; se non che quasi sempre havvi separazione di zolfo giallo ed elastico. Conviene aggiungere alla soluzione che vuolsi così trattare un poco di idrato potassico, e poi farvi passar la corrente del cloro a caldo fintantochè l'alcalinità del liquido sia scomparsa.

Puossi avere in tal contingenza zolfo libero da raccogliersi e valutarsi in peso direttamente; — ed acido solforico in solfato, da precipitarsi mediante il cloruro di bario; dopo avere peraltro bene acidulato con acido cloroidrico il liquido, e riscaldato.

Esperienza

Il seguente procedimento può servire di esercizio instruttivo di analisi.

Quando si tratta la soluzione di un iposolfito con una soluzione molto diluita e neutra di azotato d'argento in eccesso, e che si scalda, l'acido iposolforoso si decompone, e la metà dello zolfo con tutto l'ossigeno del sale d'argento forma dell'acido solforico, che resta in soluzione come solfato d'argento. — L'altra metà dello zolfo si combina allo argento ingenerando un solfuro nero che si precipita. — Ora, egli è evidente che puossi valutare in doppia guisa la quantità dell'acido iposolforoso, e cioè:

1° - **Dal peso del Solfuro d'argento;**

2° - **Da quello del Solfato baritico.**

Nel primo modo, raccoglierassi il solfuro d'argento sopra di un filtro sul quale si laverà con acqua stillata e calda. In tale soluzione puossi precipitare l'acido solforico mediante il cloruro di bario nel modo che già altrove accennammo.

P. 100 *di Solfato di Bario* = *P.* 13,73 *di Zolfo*

Lo zolfo così valutato è la metà di quello dello iposolfito che si analizza.

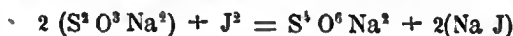
D'altra parte, il solfuro d'argento completamente lavato ed asciugato a + 100 gradi, rappresenta pur esso la metà dello zolfo dello iposolfito preso ad esaminare, e conseguentemente ci conduce al resultato proposto. — Avvegnachè:

P: 100 *di Solfuro d'argento* = *P:* 12,90 *di Zolfo*

Avvertimmo già che faceva d'uopo in siffatta analisi, adoperare una soluzione di nitrato d'argento assai diluita, imperciocchè l'acido nitrico che nella reazione si libera, potrebbe influire sopra lo zolfo dello iposolfito e provocare la produzione di alcun poco di acido solforico, la quale sarebbe innormale, poichè questo acido deve essere esattamente proporzionale alla metà dello zolfo costituente lo iposolfito.

Un' altra maniera di valutare l'acido iposolforoso o un iposolfito consiste nell'uso di una soluzione graduata di jodio, per la quale, come già altrove avvertimmo

Formansi { Un joduro alcalino / Un tetrationato } di Potassio — di Sodio, etc:



$$2\,(S^2O^3Na^2) + J^2 = S^4O^6Na^2 + 2(Na\,J)$$

Per esempio, trattandosi dello iposolfito di soda cristallizzato, poichè la sua molecola è = 248, e quella dello jodio è = 127, ne segue che tal quantità di jodio, equivale esattamente a quella sopraindicata di iposolfito. — Ovvero ancora

P. 100 *di Jodio* = *P.* 203,1 *di Iposolfito*

Avrassi nello esperimento cognizione del punto in cui la reazione esattamente è compiuta, dalla colorazione in azzurro che assume il liquido, se venne previamente mescolato ad alcun poco di colla d'amido. (*Vedi pei dettagli della esperienza volumetrica, a Jodio).*

Acido iposolforoso { Iposolfiti — e Solfuri / o Solfido idrico

Nella simultaneità di cosiffatti composti, la separazione dell'acido iposolforoso, o la valutazione degli iposolfiti può farsi neutralizzando con un poco d'ammoniaca la soluzione, e precipitando il liquido con una soluzione di solfato o di cloruro di zinco. — Precipiterassi in tal guisa il solfuro di zinco, proporzionatamente al *solfuro alcalino* esistente, o al solfido idrico ingenerato, e si potrà eliminare per filtrazione. — Nel liquido filtrato, lo iposolfito puossi constatare nei modi che sopra accennammo (1). (*Vedi anco a Solfuro di zinco*).

Per via volumetrica, puossi determinare lo zolfo dei solfuri alcalini esistenti, avendo a disposizione un liquore normale di cloruro zincico, il quale si prepara sciogliendo

Zinco metallico puro	*Grammi* 3,253
Acido cloroidrico	*q: basta*
Ammoniaca pura	*q: basta*

(1) Cioè mediante la soluzione dello Azotato d'argento.

A soprassaturare la soluzione, che deve essere limpidissima e ridotta a volume di 1 Litro = 1000 cent: cub:

1 Cent: cub: equivale a	*Zolfo.*	*Gram:*	0.0016
	Solfuro di sodio. .	»	0,0039
	Solfuro potassico .	»	0,0055
	Solfuro d'ammoniaca	»	0,0034

La soluzione zincica si versa goccia a goccia, finchè il liquido misto posto mediante una bacchetta di vetro in contatto con una soluzione piombica, sopra un poco di carta da filtri, più non annerisca sugli orli la carta reagente.

Solfati ed Iposolfiti

Lo iposolfito di barite essendo pochissimo solubile, quando una soluzione mista dei due proposti sali si tratta col cloruro di bario, si precipitano confusamente, insieme il solfato e lo iposolfito baritici. — Non puossi d'altronde trattare il precipitato misto con acido, il quale decomporrebbe lo iposolfito e l'acido iposolforoso.

Queste considerazioni si applicano alle analisi quantitative; imperciocchè, è agevole conoscere se un solfato sia promiscuato ad un iposolfito, sovvenendo all'uopo la facile e caratteristica scomposizione degli iposolfiti, mediante gli acidi e gli altri reagenti dei quali sopra dicemmo.

Per un'analisi quantitativa che lo studioso può ben proporsi, conviene affondere nella supposta soluzione mista ben diluita e calda, una soluzione pur diluita di azotato d'argento, la quale (come ormai ben si sa) convertesi per la metà dello zolfo costituente lo iposolfito in solfuro d'argento insolubile, il quale si raccoglie, si lava bene e si pesa, per dedurne lo zolfo. Questo non è che la metà di quello di cui si compone lo iposolfito.

D'altra parte il liquido da cui venne separato il solfuro d'argento, contiene l'acido solforico già preesistente nel sale misto che esaminiamo, e più l'acido solforico che deriva dalla scomposizione dell'acido iposolforoso. — Tal soluzione precipiterassi con lo azotato di barite, e dal complesso peso del solfato di bario, si detrarrà quello che derivò dallo zolfo dell'acido iposolforoso.

Qual' è nel caso nostro tal quantità dello zolfo? Questa quantità è uguale a quella che già deducemmo dal solfuro d'argento; e ricordiamo che;

P: 100	*Solfuro d'argento* . . .	=	P: 12,70	di Zolfo
	Solfato baritico . . .	=	» 13,73	
	Iposolfito sodico . . .	=	» 40,50	
	Acido iposolforoso. . .	=	» 66,67	

Veggasi la composizione centesimale di varj dei più comuni iposolfiti, rispetto all' acido iposolforoso.

Parti 100 dei seguenti Iposolfiti — Contengono

P: 100	*Iposolfito di barite* . .	=	P: 36,63	d'Acido iposolforoso
	Iposolfito di calce. . .	=	» 62,85	
	Iposolfito cristallizzato d°	=	» 21,71	
	Iposolfito di magnesia .	=	» 69,98	
	Iposolfito di idrato . .	=	» 39,23	
	Iposolfito di potassa . .	=	» 50,52	
	Iposolfito d° cristallizz: .	=	» 48,98	
	Iposolfito di soda cristall:	=	» 38,72	
	Iposolfito anidro di soda	=	» 60,64	

L' Acido Iposolforico — Ditionico — $S^2O^6H^2$

Nella serie dei composti dello zolfo e dell' ossigeno, oltre quelli di cui dicemmo debbonsi annoverare i seguenti, cioè:

L' Acido ditionico, o iposolforico	=	$S^2O^6H^2$	Acidi politionici
L' Acido tritionico	=	$S^3O^6H^2$	
L' Acido tetrationico	=	$S^4O^6H^2$	
L' Acido pentationico	=	$S^5O^6H^2$	

Di tutti questi, il più importante, oltre l'acido ditionoso *(iposolforoso)*, è l' acido ditionico *(iposolforico)*, del quale alcuna cosa vuolsi accennare.

In generale tutti i politionati quando si scaldano col cianuro di mercurio, sono decomposti con svolgimento d' acido prussico.

Gli iposolfiti dan luogo alla formazione netta del solfuro di mercurio, e dell' acido solforico, molecola per molecola. — Tutti gli altri producono una molecola di

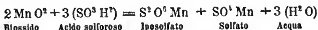
solfuro metallico insiememente a 2 atomi di acido solforico; ed inoltre danno:

I Tetrationati 1 atomo di zolfo
I Pentationati 2 atomi di zolfo

che si trovano mescolati al solfuro di mercurio precipitato.

Del resto, si rassomigliano dall' acido tritionico in su tutti questi composti, i quali non meritano alcuna speciale indicazione, inquantochè giammai si presentano nei casi comuni di una investigazione analitica.

Dicemmo che gli iposolfati sono i più importanti della famiglia tionica. — Si ingenera l'acido iposolforico facendo reagire il biossido di manganese sopra una soluzione acquosa d' acido solforoso.



$$2\,MnO^2 + 3\,(SO^3H^2) = S^2O^6Mn + SO^4Mn + 3\,(H^2O)$$
Biossido — Acido solforoso — Iposolfato — Solfato — Acqua

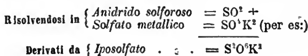
Tutti gli iposolfati sono solubili nell' acqua, e in conseguenza nessun reagente li precipita.

Lo ipoclorito di soda *a freddo* non li converte in solfati; ma se si riscaldano con dell' acido azotico, ovvero con del clorato di potassa e dell' acido cloroidrico, essi sono completamente ridotti in solfati.

Gli acidi non ossidanti come il solforico li decompongono a caldo con formazione di un solfato, e con svolgimento di acido solforoso, peraltro senza separazione di zolfo. — Questo carattere distingue l' acido iposolforico dall'acido iposolforoso e dagli altri della serie politionica. Inoltre, va dagli altri distinto, per non precipitare coi sali di mercurio o d' argento, siccome per converso avviene con gli altri acidi o sali summentovati.

Finalmente, l'acido iposolforico si distingue dagli acidi solforico e solforoso per la solubilità del suo sale baritico.

Tutti gli iposolfati scaldati a secco si decompongono



Risolvendosi in { *Anidrido solforoso* $= SO^2 +$
Solfato metallico $= SO^4K^2$ (per es:)

Derivati da { *Iposolfato* . . . $= S^2O^6K^2$

Saggio al cannello

Regola generale. — Tutti i composti di zolfo senza eccezione, quando vengano scaldati sopra il carbone nella più interna parte della fiamma, con carbonato di soda, ovvero con un miscuglio

di { *Borace anidro.* . *P:* 1 / *Carbonato di soda* » 2 } Per 1 del composto

ingenerano del solfuro di sodio riconoscibilissimo nella sua soluzione, inquantochè:

1° - Il Nitroprussiato di sodio la colorisce in rosso;

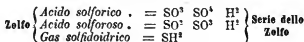
2° - Gli Acidi concentrati ne svolgono H^2S

3° - L' Argento se ne annerisce a contatto.

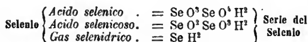
RADICALI, SELENIO E TELLURO

Generalità

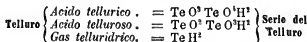
Lo Zolfo, il Selenio, e il Telluro (e l' Ossigeno) sono reciprocamente legati da significantissimi rapporti di esterna rassomiglianza chimica. — Infatti:



Zolfo { *Acido solforico* . = SO^3 SO^4 H^2 / *Acido solforoso* . = SO^2 SO^3 H^2 / *Gas solfidoidrico* = SH^2 } Serie dello Zolfo



Selenio { *Acido selenico* . = $Se\,O^3\,Se\,O^4\,H^2$ / *Acido selenicoso.* = $Se\,O^2\,Se\,O^3\,H^2$ / *Gas selenidrico* . = $Se\,H^2$ } Serie del Selenio



Telluro { *Acido tellurico* . = $Te\,O^3\,Te\,O^4H^2$ / *Acido telluroso* . = $Te\,O^2\,Te\,O^3H^2$ / *Gas telluridrico.* = $Te\,H^2$ } Serie del Telluro

Le varie combinazioni di questi corpi sono reciprocamente isomorfe.

Veggansi altresì i seguenti rapporti del pari molto espressivi, concernenti i .

Pesi atomici	*Ossigeno* . . .	$= 16$
	Zolfo	$= 16 \times 2 = 32$
	Selenio . . .	$= 16 \times 5 = 80$
	Telluro . . .	$= 16 \times 8 = 128$

Calorico specifico medio = 6 per ciascuno.

Veggansi gli altri composti idrogenici.

Solfido idrico .	H^2S	— H^2Se	— H^2Te	Consimili
Cloraldeide solforosa	Cl^2SO	— Cl^2SeO	— Cl^2TeO	
Cloraldeide solforica	Cl^2SO^2	— Cl^2SeO^2	— Cl^2TeO^2	
Acido solforoso .	H^2SO^3	— H^2SeO^3	— H^2TeO^3	
Acido solforico .	H^2SO^4	— H^2SeO^4	— H^2ToO^4	

SELENIO. — Dal greco *Selene-Luna.*

Simbolo . . .	= Se	
Peso atomico .	= 79,5	**Volume atom:**
Densità del vapore	= 79,5	

Corpo raro componente varj seleniuri, come di piombo, di rame, d'argento. — Sovente accompagna lo zolfo. — Berzelius che lo scoprì trovollo appunto sotto forma di sedimento rosso nell'acido solforico ottenuto con lo zolfo di Fahlun in Svezia (1).

Caratteri — Solido, bruno, rossigno, poco duro, tanto che un coltello lo solca; splendente come un metallo, di spezzatura vitrea, rosso mattone se è in polvere che è facilissima ad ottenersi.

Il suo peso specifico a rapido raffreddamento è = 4,3
Cristallizzato a lenta solidificazione è . . . = 4,8
Fusibile a + 211,5 — Bollente a + 400 circa.

Il suo vapore che è men giallo di quello di zolfo facilmente s'infiamma, convertendosi in acido selenioso.

(1) Il Seleniuro di Piombo è minerale di Hartz presso Clausthal: così ancora varie piriti selenifere.
L'analogia col Telluro, di cui il nome deriva da *Tellus* terra, fè imporre al Selenio il nome che porta; (grecamente *Luna*).

Condensato su corpi freddi produce i *Fiori di Selenio*, polvere di color rosso cinabro, infiammabilissima.

A + 100 gradi circa il selenio si rammollisce, e può quindi tirarsi in fili sottili come lo zolfo molle.

Nell'acqua il selenio è totalmente insolubile.

Sui carboni roventi parte brucia, e parte si vaporizza producendosi nell'atto un odore di cavolo marcio sensibilissimo, che forse si debbe a traccie d'acido selenidrico ingenerato per la umidità dello ambiente.

Il selenio non conduce affatto il calorico, o la elettricità.

L'acido solforico lo discioglie colorandosi in verde, e l'acqua affusa, ne lo precipita quindi.

Gli Acidi Selenioso — e Selenico

Acido selenioso

L'acido fetido che si forma quando senza infiammarlo si scalda nell'ossigeno il selenio, è poco studiato. — Tutto quel più che si dice, è che sia fetidissimo come cavolo marcio. — L'acido selenioso si simboleggia



$= SeO^2$ In P: 100 { *Selenio*. . . . P. 71,24 / *Ossigeno* . . . » 28,76 }

Il selenio è specialmente in ciò diverso dal zolfo, che quando si tratta con acido azotico, o l'acqua regia, convertesi in acido non selenico, ma selenioso.

Bruciando direttamente il selenio nel gas ossigeno, si vede ardere con flamma azzurrastra, e quel che si ottiene (bene eccedendo lo ossigeno) è *l'Acido selenioso*.

Caratteri. — Bianco, solido, acidissimo, solubile nell'acqua all'estremo, solubile eziandio nell'alcool, cristallizzabile in aghi o prismi per via liquida, o per condensazione dei suoi vapori.

A + 300 è volatile, senza fondersi. — I corpi avidi d'ossigeno, come lo zinco, il ferro, l'acido solforoso etc: valgono bene a scomporlo, ripristinandone il selenio in polvere rossa cinabriforme.

L'acido solforico lo converte in solfuro selenico.

Il solfido idrico produce nelle soluzioni dei seleniti, ovvero in quella dell'acido selenioso, un precipitato di bisolfuro $= SeS^2$, di color giallo limone. — Tale solfuro sciogliesi rapidamente nel solfuro, o solfidrato d'ammonio.

L'Acido selenico



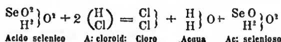
L' Anidrido $= Se\,O^3$ — L' Acido $= SO^4\,H^2$



Compos: $\left\{ \begin{array}{l} Se = 79{,}50 \\ O^3 = 48{,}00 \end{array} \right\}$ In P: 100 $\left\{ \begin{array}{ll} \textit{Selenio} & . \; 62{,}28 \\ \textit{Ossigeno} & . \; 37{,}72 \end{array} \right.$

Ignoto anidro. — Ottiensi calcinando col nitro il selenio, o i seleniuri. — Il seleniato potassico sciolto, e decomposto con azotato di piombo, fornisce un seleniato piombico, decomponibile poscia con acido solforico a giusta misura, ovvero col solfido idrico in corrente, tanto che basti.

Caratteri — Liquido oleiforme simile all' acido solforico, avidissimo dell' acqua, avidissimo della barite, così, che la contrasta all' acido solforico istesso. — Decomponibile a caldo dall' acido cloroidrico, con produzione di cloro e d'acido selenioso. — Laonde il misto può sciogliere e platino, e oro, come fa l'acqua regia.



$$\left.\begin{array}{r} Se\,O^2 \\ H^2 \end{array}\right\} O^2 + 2\begin{pmatrix} H \\ Cl \end{pmatrix} = \left.\begin{array}{c} Cl \\ Cl \end{array}\right\} + \left.\begin{array}{c} H \\ H \end{array}\right\} O + \left.\begin{array}{r} Se\,O \\ H^2 \end{array}\right\} O^2$$

Acido selenico — A: cloroid: — Cloro — Acqua — Ac: selenioso

Comecchè solo, l'acido selenico può sciogliere se non il platino, l'oro.

A + gradi 300 vassene in ossigeno, ed acido solforoso.

I Seleniferi — Generalità.

Cimentati al cannello, sul carbone, e già promiscuati con del carbonato di sodio, tutti i composti seleniferi nella parte della fiamma più interna, mostransi riconoscibili pel deciso odore di barba forte che mandano. — Siffatto odore emanano eziandio quando si scaldano col sale microcosmico (1) sul carbone.

Se una piccola quantità di un selenio o di un seleniato si aggiunge ad una perla silicea preparata con carbonato di soda o silice, e si scalda al cannello nella parte interna della fiaccola, la perla colorirassi in rosso cupo

(1) Fosfato di sodio e d'ammonio.

pel selenio ripristinato. Il colore pel protratto affuocamento si dissipa.

Nelle varie contingenze in cui i composti seleniferi sono trattati con carbonato di soda a calore di riduzione, il residuo è un seleniuro sodico, il quale inumidito d'acqua, e posto a contatto con dello argento forbito, lo macchia di nero.

Trattato con un acido il seleniuro alcalino sviluppa dell'*Acido selenidrico* = Se H², gas fetido, infiammabile, velenoso, solubilissimo nell'acqua, e precipitante in seleniuri parecchi metalli salificati e disciolti. *(Congenere al solfido idrico)*.

La soluzione dell'Acido selenidrico, perde per ripristinazione il selenio sotto la influenza dell'aria, appunto come il solfido idrico.

Esercitazioni analitiche

La occasione di esaminare dei composti seleniferi si presenta ben raramente — La materia complessa che può offerirsi nel caso, ella è quella che si deposita nelle camere di piombo destinate alla fabbricazione dell'acido solforico (1). — Questo deposito proviene in special modo dalla pirite ferruginosa selenifera, che è adoperata in Svezia per la fabbricazione dell'acido solforico, come dicemmo.

La materia complessa che per ipotesi ci immaginiamo di esaminare consta oltrechè del selenio, di seleniti e seleniati, di seleniuro di mercurio, di solfato di piombo e di silice.

Si mescola con circa una quarta parte in peso di nitro, e si riscalda insieme ad un miscuglio di parti eguali d'acido solforico e d'acqua, fintantochè l'acido nitrico fatto libero, sia espulso, e che la polvere abbia perduto il naturale suo color rosso.

(1) La Riolite contiene del selenio libero, misto a seleniuri metallici, ed a zolfo pur selenifero. — Lo zolfo delle Isole Lipari è pur selenifero.— Alcune piriti di ferro, e particolarmente quelle di Fahlun in Svezia, e di Kraslitz in Boemia contengono del selenio. — In varie piriti di rame, ed in alcune varietà di solfuri di piombo e di molibdeno, trovasi pur del selenio: — come pure esistono seleniuri di cadmio, di ferro, di rame, di mercurio e d'argento.

Aggiungerassi poscia dell'acqua e si filtrerà. — Il liquido contiene allora tutto il selenio ridotto in selenito e seleniato, e rame, ferro, mercurio, ed alcun poco di piombo. Tal liquido debbesi far bollire con del cloruro di sodio in quantità eguale alla metà in peso della primitiva sostanza; — così l'acido selenico è convertito in acido selenioso.

Raffreddata la massa, decanterassi dal residuo e si saturerà il liquido con acido solforoso, il quale precipita ripristinato il selenio, la separazione del quale è agevolata facendo bollire il liquido per qualche poco.

Dall' acqua madre puossi ottenere un' altra quantità di selenio, aggiungendovi dell'acido cloroidrico, facendolo bollire, e saturandolo anche una volta con acido solforoso.

Il selenio ripristinato può contenere per avventura alcun poco di ferro, di rame, di piombo e di mercurio; ma puossi dai primi tre metalli liberare per distillazione. Dall' ultimo, cioè dal mercurio si rende immune sciogliendolo nell' acqua regia, e dopo che lo eccesso dell'acido per ebollizione fu espulso, saturandolo con carbonato di soda. — Il misto dovrassi evaporare a secchezza ed affuocare il residuo, il quale successivamente si scioglie nell' acqua, ed essendo acido selenico, si fa bollire con acido cloroidrico, che lo riduce in acido selenioso, e si precipita in appresso con l' acido solforoso.

Il selenio da un seleniuro di piombo può separarsi riscaldando il minerale in una corrente di cloro gas, pel quale il percloruro selenico si sviluppa, mentre il cloruro di piombo permane. — Ora, il percloruro di selenio, (o i cloruri seleniferi) raccoglieransi nell'acqua, e si satureranno di cloro il quale converte l' acido selenioso in selenico. — Finalmente l' aggiunta dello azotato di bàrite disciolto, provoca la separazione del seleniato di barite insolubile, che si dissecca e si pesa

P. 100 constano di { *Acido selenico.* 45,37 ; *Barite* . . . . 54,63 } = 100

P. 100 d'Acido selenico, contengono P. 62,32 di Selenio

Separazione del Selenio { dall' Arsenico / dall' Antimonio / dallo Stagno

I solfiti alcalini possono separare il selenio (commisto al telluro) dallo arsenico, dallo antimonio e dallo stagno.

Per separarlo dal telluro fa d' uopo sciogliere il misto nell' acqua regia in eccesso, neutralizzare la soluzione con del carbonato di soda parimente in eccesso, evaporare a secchezza, ed il residuo fondere per calore. Disciogliferassi poscia nell' acqua, e vi si aggiungerà del nitrato di barite, pel quale tutto il selenio si precipita in seleniato insolubile nell'acqua distillata fredda o bollente, ed anco acidula d' acido cloroidrico.

TELLURO. — (*Da Tellus* Terra).

Simbolo Te — **L' Atomo** = 192.

La scopertadi questo corpo rimonta solamenteal 1782.— Ne riassumeremo brevissimamente la proprietà.

Tellurio. Solido — bluastro — splendente — pesante 6,2, polverizzabile — fusibile a + 500 — combustibile e ardente con fiamma blu — distillabile; — isomorfo con l' arsenico e l'antimonio — cristallizzabile.

L' Anidrido = $Te O^2$ e **l' Acido** = $Te O^3 H^2$. Anidro, o idrato è pochissimo solubile nell'acqua — non reagente acido — volatile a calor rosso se anidro.

Idrato, è solido, bianco, leggiero, solubile nell' acqua, negli acidi e nelle soluzioni alcaline.

L' Anidrido = $Te O^3$ e **l' Acido** = $Te O^4 H^2$ Cristallizzabile in prismi a 3 molecole d'acqua, — solubilissimo — sapore metallico — insolubile nell' alcool.

Disidratabile poco oltre + 400; e così è giallo rancio.

L' Acido telluridrico = $Te H^2$ è gassoso, ed è molto analogo agli omologhi solfidrico, e selenidrico.

Diamo le formule d' altri composti tellurici.

Clorurí { **Bicloruro** = $Te Cl^2$ — **Solido, nero, incristallizzabile**
Tetracloruro = $Te Cl^4$ — **Solido, bianco, deliquescente**

Solfuri { **Bisolfuri** = $Te S^2$ — **Corrispondente all'acido telluroso**
Trisolfuro = $Te S^3$ — **Corpo in pagliette splendenti**

L'Acido telluroso — Reazioni caratteristiche

L'acido telluroso $Te\ O^3\ H^2$ si precipita come un corpo amorfo quando una soluzione di telluro nell'acido nitrico si mescola con dell'acqua. L'acido precipitato si scioglie poco nell'acqua sola, ma facilmente nell'acido cloroidrico. — Scaldando la sua soluzione nitrica, se ne separa l'anidride tellurosa.

I telluriti alcalini sono solubili, e gli altri quasi tutti sono insolubili; peraltro, si sciolgono nell'acido cloroidrico, e l'acqua ne precipita l'acido telluroso, se non abbondi nella soluzione l'acido cloroidrico, simile in ciò il telluro all'antimonio e al bismuto.

I telluriti scaldati con carbone e carbonato di potassa riduconsi in tellururo potassico $= Te\ K^2$ il quale produce una macchia nera sopra l'argento, simile in questo ad un solfuro alcalino.

Se a cosiffatta soluzione di un tellururo, si aggiunge alcun poco di un'acido minerale, svolgesi dell'*Acido telluridrico* $= Te\ H^2$ simile nell'odore al solfido idrico, solubile nell'acqua, e decomponibile a contatto dell'aria con separazione di telluro metallico (1).

Il solfido idrico precipita dalle soluzioni tellurose un bisolfuro $= Te\ S^2$, solubilissimo nel solfidrato ammonico.

L'acido solforoso, ed i solfiti alcalini, specialmente se riscaldati, precipitano in nero il telluro ripristinato metallico. — A soluzioni concentrate la riduzione è rapidamente completa.

Lo zinco metallico, ed il cloruro stagnoso producono il medesimo effetto.

L'Acido tellurico — Reazioni caratteristiche

Havvi un'anidrido tellurico. $= Te\ O^3$, il quale ingenera con gli elementi dell'acqua, l'acido tellurico normale $= Te\ O^4\ H^2$, simile all'acido solforico normale. — Un tale acido puossi ottenere.

1° Fondendo l'acido telluroso con del nitrato di potassa.

(1) Molti autori pongono il selenio ed il telluro nella categoria dei metalli.

2º Convertendo il resultante tellurato alcalino in tellurato baritico per doppia scomposizione.

3º Finalmente, precipitando dal sale ottenuto la barite mediante l'acido solforico. — L'acido tellurico cristallizza come di sopra avvertimmo.

Diverso dall'acido telluroso, l'acido tellurico sciolto non è precipitato dagli acidi. — I tellurati alcalini soli sono solubili nell'acqua; — tutti peraltro possono disciogliersi senza scomposizione nell'acido cloroidrico, tuttochè a caldo, nè la soluzione viene precipitata dall'acqua, fintantochè havvi eccesso di acido cloroidrico. — Bollendo la soluzione se ne svolge del cloro, e se ne precipita dell'acido telluroso, per i quali fenomeni le soluzioni telluriche vanno distinte da quelle tellurose.

Il cloruro di bario nelle soluzioni dei tellurati neutri precipita in bianco di tellurato baritico, diverso dal solfato, inquanto si discioglie negli acidi cloroidrico o nitrico.

Non si comportano dissimilmente i telluriti ed i tellurati sotto la influenza del solfido idrico e dell'acido solforoso; nè guari diversi appariscono nel resultato finale quando si fondono su del carbone con del carbonato di potassio.

Al cannello, e sul carbone tutti i composti tellurici sono scomposti con ripristinazione del telluro metallico, i vapori del quale formano alcun poco più lungi dal punto di ignizione, un deposito bianco di anidrido telluroso. — Per questa apparenza possono i composti telluriferi andar confusi con gli ossidi di antimonio o bismuto, ma è agevole differenziarli nel modo seguente. — L'ossido d'antimonio scaldato nella parte interna della fiamma produce un colore azzurrognolo, mentre l'anidrido telluroso produce un colore verde nella fiamma più esterna. — Inoltre, l'anidrido telluroso scaldato in un tubo aperto da ambe le parti, si volatilizza completamente, e si sublima in materia bianca la quale può ancora fondersi in goccioline incolore. — Per converso, l'ossido d'antimonio soltanto in parte è volatile, residuandosi alcun poco nell'acido (Sb^2O^4) mentre la parte istessa volatilizzata, se può per riscaldamento farsi condensare in questa o in quella parte del tubo, mai non si fonde.

L'ossido bismutico trattato in simile guisa, a grande stento sublimasi, e si può fondere in goccioline di materia bruna che attacca il vetro, e diviene giallastra freddandosi.

FOSFORO — E DERIVATI

FOSFORO — **Simbolo** Ph o P.

Numero proporzionale, o atomico.	31
Molecolare	124
Densità del vapore.	15,5 a 16,62
Idrogeno	= 1

Fosfuro liquido infiamm:	$= Ph\,H^2\,Ph^2\,H^4$	**Gli Idruri**
Fosfuro solido . . .	$= Ph^2\,H$ (?)	
Fosfammina gas . . .	$= Ph\,H^3$	
Tricloruro di Fosfuro .	$= Ph\,Ch^3$	**I Cloruri**
Pentacloruro di Fosfuro	$= Ph\,Ch^5$	
Ossicloruro	$= Ph\,Ch^3\,O$	
Anidrido fosforoso . .	$= Ph^2\,O^3$	**Gli Ossici etc:**
Anidrido fosforico . .	$= Ph^2\,O^5$	
Acido ipofosforoso. . .	$= Ph\,O^2\,H^3$	**Gli Acidi**
Acido fosforoso . . .	$= Ph\,O^3\,H^3$	
Acido fosforico . . .	$= Ph\,O^4\,H^3$	

I sali vari — Ipofosfiti e Fosfati etc.

Gli Ipofosfiti . . . . $= M'\,H^2, Ph\,O^2$ — *Es:* $KH^2\,Ph\,O^2$

I Fosfiti . . . . . $= M'\,H^2, Ph\,O^3$ — *Es:* $Na^2H\;Ph\,O^3$

I Fosfati, norm: $= M'\,H^2, Ph\,O^4$ — *Es:* $\left\{\begin{array}{l} Na\,H^2\,Ph\,O^4 \\ Na^2H,\,Ph\,O^4 \\ Na\,Na\,Na\,Ph\,O^4 \end{array}\right.$

L'Ac: Metafosforico $= H\,Ph\,O^3$ **Met:** — $Na\;Ph\;O^3$ (1)

L'Ac: Pirofosforico $= H^4Ph^2O^7$ **Piro:** — $Na^4\,Ph^2\,O^7$ (2)

(1) **Dal Fosfato norm.** $= (Na\,H^2, PhO^4) - H^2O = Na\,Ph\,O^3 =$ **Metafosfato**

(2) **Dal Fosfato norm.** $= 2(Na^2H,\;PhO^4) - H^2O = Na^4Ph^2O^7 = \left\{\begin{array}{l} Na^3Ph\,O^4 \\ Na\;Ph\;O^3 \end{array}\right.$

Fosforo libero — Fosforo e sostanze organiche Ricerche chimico-legali

Fosforo — Solido, scolorito o carnicino, o giallastro, o nerastro, secondo purezza; trasparente, flessibile se puro; fragilissimo impuro; di consistenza cerosa, d'odore agliaceo.

Pesante 1,7 fumoso all' aria, e i fumi acidi: splendente nella oscurità, infiammabile per sfregamento, non che per contatto di corpi caldi a + 75;

Fusibile a + 43; bollente a + 290 e distillabile — modificabile allotropicamente per influenza della luce, e in specie del raggio violetto, per cui di bianco e trasparente, fassi rosso, ed opaco (1).

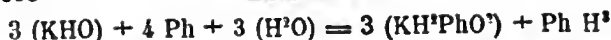
Solubile nel petroleo, negli olj fissi, e volatili, nell' etere, e nell' alcool — quasi insolubile nell' acqua la quale peraltro acquista virtù luminose pel lungo soggiorno a contatto di esso.

L' acido azotico, l' acqua regia, ed in generale gli agenti ossidanti, sciolgono ed acidificano il fosforo, con produzione in prima d' acido fosforoso; e successivamente d' acido fosforico. L' acido cloroidrico non vi esercita effetto alcuno.

Generalità ed Esperienze

La potassa, le soluzioni alcaline, il latte di calce, e simili fatte bollire insiememente a del fosforo, o a materie che ne contengano in stato di libertà, dan luogo allo svolgimento dell' idrogeno fosforato, o *Fosfiaca*, caratteristica per subitanea e spontanea infiammabilità a contatto all' aria atmosferica. *(V: la reazione).*

(1) Caratteri	Fosforo rosso	Fosforo ordinario
Fosforescenza. . .	Nulla-inalterabile. .	Totale — alterabili all'aria.
Solubilità	Quasi nulla . . .	Grande nel solfido carbonico etere — olj.
Riscaldamento .	Infiammabile a + 260. Ripristinabile a + 260.	Infiammabile a + 60 Bollente a + 290.
Densità	1,96	Densità 1,77.
Zolfo	Combinabile a + 230.	Combinabile a + 112.
Cloro	Non svolge luce . .	Si combina con luce.
Colore	Rosso	Scolorito.
Forma	Amorfo.	Cristallizzabil: dodec: romb:



$$3\,(KHO) + 4\,Ph + 3\,(H^2O) = 3\,(KH^2PhO^2) + Ph\,H^3$$

Idrato potas: Fosforo Acqua Ipofosfito Idrog: fosfo:

Il gàs che si ottiene come dicemmo, è per lo più misto a gas idrogeno libero — si può dimostrarvelo agitando il gas impuro con una soluzione di *Solfato di rame*. — Questo assorbe l'idrogeno fosforato, e rifiuta l'idrogeno.

I caratteri tanto significanti dell'idrogeno fosforato, sono stati messi a profitto per le investigazioni analitiche anco forensi, del fosforo. — Il fosforo infatti, i fosfuri, gli acidi fosforoso ed ipofosforoso sono tutti riducibili in fosfuro d'idrogeno, per influenza dell'idrogeno nascente. — D'altronde, sostanze contenenti fosforo libero se vengano bollite in presenza di una soluzione potassica, già lo dicemmo, forniscono lungamente fosfuro d'idrogeno caratteristico o pel suo odore, o per la sua spontanea infiammabilità, o per la sua virtù riduttiva dei sali metallici, in specie dello azotato d'argento. — Ancora è da osservare, che lo idrogeno contenente fosforo, se brucl a temperatura depressa, arde con fiamma verde smeraldo molto caratteristica (si operi applicando contro la fiamma una capsula di percellana). — Per tutti questi segni è dato valersi adunque dello idrogeno fosforato come prova della presenza del fosforo in investigazioni anco giuridiche.

Esperienze

A questo effetto si procede molto opportunamente con un piccolo apparecchio, composto delle seguenti parti, cioè:

1° - Di un generatore di gas azoto, ottenuto facendo passare dell'aria a traverso un tubo di porcellana contenente del rame scaldato a rosso;

2° - Di una storta tubulata entro la quale stanno a bollire mitissimamente la sostanza fosforica, con della potassa caustica. — In questa parte dello apperecchio s'ingenera lo idrogeno fosforato;

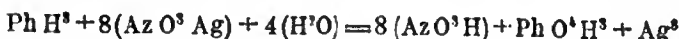
3° - Di un recipiente annesso alla storta, entro il quale riduconsi i prodotti liquidi distillanti dalla massa bollente;

4° – Di un apparecchio a bolle di Liebig contenente una soluzione assai concentrata di azotato d'argento.

Queste disposizioni permettono:

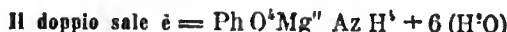
1° – Di eliminare mediante il passaggio del gas azoto a traverso dello apparecchio ogni influenza di ossigeno;

2° – Di portare qualunque minima quantità di fosfuro d'idrogeno sulla soluzione dello azotato d'argento, il quale o esclude immediatamente ogni presenza di fosforo serbandosi inalterato; ovvero si annerisce per la riduzione del metallo.



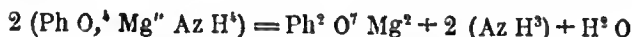
$$Ph\,H^3 + 8(Az\,O^3\,Ag) + 4(H^2O) = 8\,(Az\,O^3\,H) + Ph\,O^4\,H^3 + Ag^8$$

In questo caso è da vedere se veramente si debba al fosfuro lo annerimento, ovvero se tragga origine da altri corpi, tra i quali efficientissimo lo idrogeno solforato. — Alla quale verificazione sovviene la metamorfosi istessa che avrebbe subito lo idrogeno fosforato, come quello che convertesi in acqua, ed acido fosforico a contatto del sale d'argento. — Laonde, senza trarre neppure la soluzione argentica dal tubo a palla, farassi traversare per essa una corrente di solfido idrico, il quale precipitando onninamente lo argento in solfuro, lascierà l'acido fosforico integralmente nel liquido. — Eliminato poi per ebollizione lo eccesso del solfido idrico, si divida il liquido limpidissimo in due parti eguali, nell'una delle quali affonderassi cloruro d'ammonio assai, solfato di magnesio, e quindi ammoniaca; la quale ha virtù di precipitare l'acido fosforico in doppio fosfato d'ammonio, e magnesio, che è sale convenientissimo alla valutazione quantitativa del fosforo.



Il doppio sale è $= Ph\,O^4 Mg''\,Az\,H^4 + 6\,(H^2O)$

Il quale raccolto, asciutto e calcinato riducesi in pirofosfato;



$$2\,(Ph\,O^4\,Mg''\,Az\,H^4) = Ph^2\,O^7\,Mg^2 + 2\,(Az\,H^3) + H^2\,O$$

L'altra porzione del liquido in esperienza, cimenterassi con *Molibdato d'ammoniaca,* l'uso del quale reagente si fonda su questo fatto, cioè:

Quando si versa del Molibdato d'ammoniaca, entro una soluzione contenente Acido fosforico, libero o combinato, e che inoltre si aggiunga un poco d' acido azotico, e si scaldi, la soluzione si colorisce di giallo, e tosto o poco appresso si separa un precipitato giallo che contiene acido molibidico modificato, ammoniaca, ed acido fosforico.(Vedi innanzi Acido fosforico).

Ma non si dimentichi mai, che in tutte siffatte reazioni l' arsenico si comporta in similissima guisa, onde si debbe sempre escluderne la presenza con saggi particolari, ove già non bastasse a garantircene, la corrente del solfido idrico già esercitata sul liquido in precedenza.

Esperienza

Dato che una sostanza organica animale più o meno complessa, contenga promiscuamente del fosforo libero, tuttochè in minimissima quantità, se tal sostanza pongasi dentro un piccolo matraccio, e questo si chiuda imperfettamente mediante un turacciolo da cui penda sospesa una listarella di carta da filtri, impregnata alcun poco di una soluzione di azotato d' argento, scaldando il misto organico a bagno-maria (30, o 40 gradi) vedrassi la carta annerire dopo un tempo più o meno lungo. — Il fosforo in vapore avrebbe in tal caso ripristinato lo argento, o prodotto un fosfuro. — Ma bada, che lo annerimento non è prova assoluta della presenza del fosforo, avvegnachè possa dalle sostanze organiche (indeterminate) svolgersi del solfido idrico valevolissimo a produrre un simile effetto — Peraltro, se lo annerimento non si produce, segno è che non havvi fosforo libero promiscuato. — E d' altronde puossi nella stessa esperienza escludere questo sospetto della presenza di tracce di solfido idrico, esponendo nella stessa atmosfera una listarella di carta imbevuta di una soluzione di acetato di piombo, o di tricloruro antimonico. — Farebbesi nera la prima, e rossigna la seconda, se fossevi svolgimento di solfido idrico (1).

(1) L'Acido formico, ed i prodotti volatili della putrefazione potrebbero anco annerire il reagente argentico.

Avvertenze

Quel che dicemmo finqui è sempre applicabile ai casi della presenza del fosforo in stato di libertà nelle sostanze organiche, che possiamo pure supporre costituite promiscuamente da materie viscerali, da umori dell'organismo animale, etc.

Nella prima esperienza, mirammo a convertire il fosforo libero in idrogeno fosforato, per valersi delle sue proprietà caratteristiche, come una dimostrazione risolutiva della nostra ricerca.

Nella seconda, cercammo la prova della esistenza del fosforo, nello annerimento della carta preparata mediante lo azotato d'argento. — Questa esperienza non è che un cenno di quella cui debbesi dar luogo nel caso di una scrupolosa ricerca chimico-legale. — Procederassi in tal caso, ovvero quando semplicemente si tratti di verificare per studio di pratica, la sensibilità di questa reazione, nel modo seguente. E premettiamo a ricordo :

1° - Che il fosforo libero si estrinseca in vapori dalle sostanze che lo contengono, quando si scaldano a moderata temperatura, come dicemmo;

2° - Che il vapore di fosforo reagisce sulla soluzione dello azotato d'argento, precipitandosi in parte in fosfuro nero, e convertendosi per un'altra parte in acido fosforico solubilissimo.

Possiamo adunque avere da esaminare :

a - Questo fosfuro, se formerassi;

b - L'Acido fosforico che rimane nella soluzione d'argento.

Esperienza

La sostanza sospetta, (ovvero una mescolanza di sangue, di carne, a cui siasi aggiunta per es: la capocchia di un fiammifero) porrassi dentro un matraccio, insie-
mente a qualche poco d'acqua se faccia d'uopo, e
lche goccia d'acido solforico tanto che il liquido sen-
mente sia acido. — Al collo del matraccio adattasi
cciolo a due fori, per uno dei quali passa un tubo
o che fassi discendere fino in fondo delle materie.

— Un generatore di gas acido carbonico ben lavato (1) è connesso con questo tubo, e quindi possiamo disporre di quanto è necessario ad avere una lenta corrente d'acido carbonico puro a traverso la materia organica. — Quest'acido scaccia a freddo l'aria dallo apparecchio, e vassene per un altro tubo aggiustato al secondo foro del sopracitato turacciolo. — L' acido carbonico svolgentesi si fa passare per uno, o due tubi ad U contenenti una soluzione neutra d'azotato d'argento. — Riscalderassi il matraccio a circa 40 gradi, quando tutta l' aria della apparecchio sarà stata eliminata dalla corrente carbonica, che debbe essere lenta.

Il riscaldamento, e l'acido carbonico determinano la evoluzione dei vapori fosforici, i quali investendo la soluzione argentica vi determinano un annerimento, pel fosfuro d' argento, e per la simultanea formazione dell'acido fosforico a proporzione.

Durato bene a lungo lo esperimento, (parecchie ore) se niun fenomeno siasi manifestato, potrassi escludere del tutto ogni sospetto di fosforo — ma se produrrassi l'accennata scomposizione del liquido argenteo, segno è che:

a - Del fosforo libero era commisto a quelle materie;

b - Ovvero, che lo annerimento è prodotto da solfido idrico.

Filtrasi il precipitato ottenuto (per ipotesi) a traverso carta già lavata con acido azotico diluito, e poscia con acqua; lavasi il fosfuro, o solfuro. — Abbiamo allora da condurre due parti terminative della esperienza, e cioè:

a - Dimostrare la natura fosforica del precipitato;

b - Ricercare l'acido fosforico nella soluzione argentica.

1° - Lo esame del precipitato può praticarsi facendo uso dello apparecchio seguente:

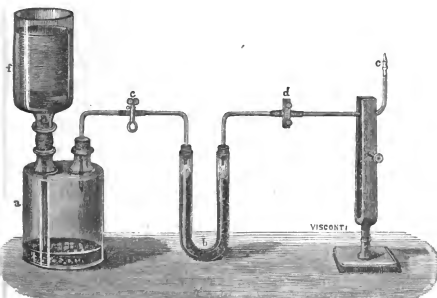
a - Boccia a due colli contenente lo zinco purissimo; l'acido solforico diluito, e l'acqua necessaria per lo svolgimento dell' idrogeno (2);

(1) Vedi la figura in appresso.

(2) Il recipiente *a* può anco servire come generatore dell'acido carbonico nella prima parte della esperienza.

f - Vaso congiunto mediante un turacciolo ed un cannello di vetro per la salita del liquido acido;

c - Morsetto applicato al caouthouc che congiunge i due pezzi del tubo di condotta del gas;



b - Tubo ad U contenente della pomice impregnata di una soluzione concentrata di potassa caustica;

d - Morsetto in legno a due viti mediante il quale puossi a piacere regolare la corrente del gas idrogeno, ed averne una fiamma più o meno grande a piacere;

c - Parte esterna del tubo di uscita del gas; — questa parte è un beccuccio di platino, che manterrassi freddo fasciandolo di un poco di cotone bagnato.

Ben si comprende che lo idrogeno che si svolge nel reciplente *a* se non trovi libera uscita pel tubo *c*, premendo sul liquido lo spingerà nel recipiente superiore, e così lo zinco sarà sottratto dalla influenza dell' acido a

piacere dell' operatore. Ciò si consegue applicando la pinsetta di Mohr alla gomma elastica, come si vede nella figura. — Quanto al beccuccio terminale di platino, esso è necessario, inquantochè dovendosi far conto del colore della fiamma dello idrogeno, questa potrebbe assumere una tinta giallastra dipendentemente dalla soda del vetro.

Conviene assicurarsi che i materiali impiegati sieno affatto scevri di fosforo, e conseguentemente la fiamma dello idrogeno inquanto a questa impurità debbe essere scolorita, e segnatamente non mostrare traccia alcuna di color verde, osservata bene all' oscuro.

Procedesi allo esperimento facendo da prima sviluppare per un certo tempo lo idrogeno come suol dirsi a *bianco*, tanto che lo apparecchio ne sia ripieno senza mistura d'aria. — Poi applicherassi il morsetto di Mohr, per lo che il liquido verrà sospinto in alto nel recipiente.

Il Fosfuro d'argento introdurrassi (rincominciando lo esperimento) nel recipiente superiore, e si procurerà che tutto abbia a discendere nel vaso inferiore *a*. — Come dicemmo, possiamo regolare lo svolgimento del gas stringendo più o meno le viti della morsetta. Ora, se quel precipitato contenga la benchè minima traccia di fosforo, la fiamma del gas bene osservata all' oscuro, presenterà nel bel mezzo un cono interno di color verde smeraldo; e tal colore farassi vieppiù manifesto opponendo al volume della fiamma la superfice piana di un corpo freddo, come un frammento di porcellana.

Tal segno è prova manifesta della presenza del fosforo.

2º - La seconda parte dello esperimento concerne la dimostrazione dell'acido fosforico nel liquido argenteo da cui precipitossi il fosfuro. — Si precipita con l'acido cloroidrico puro lo eccesso dell'azotato d'argento; filtrasi a traverso carta anticipatamente lavata con acido azotico diluito, (e con ulteriori lavacri detersa) ed il liquido cloroidrico si concentra ad evaporazione molto protratta in capsula di porcellana, e nel liquido ridotto a scarso volume si aggiungono ammoniaca, cloruro d'ammonio, e solfato magnesico, all' oggetto di precipitarne l'acido fosforico in doppio fosfato $= PhO^4, M''AzH^4$; — ovvero vi

si affonde del molibdato d'ammoniaca conforme già precedentemente indicammo.

Tutto questo procedimento analitico debbe annoverarsi tra i più sensibili di cui può disporre odiernamente la scienza

Il metodo di Mitscherlich

Il processo dimostrativo del fosforo, secondo il celebrato autore, si fonda sopra la luce fosforica che la più piccola quantità di fosforo libero produce, quando il suo vapore incontra l'aria atmosferica, visibilissima sempre se si osservi il fenomeno bene all'oscuro. Ancora in questo caso fa d'uopo alcun poco acidulare le materie sospette con acido solforico (qualche goccia), ed il vapore che si produce per la leggiera ebollizione delle sostanze organiche, occorre che passi per un cannello relativamente di picciol diametro, e bene refrigerato.

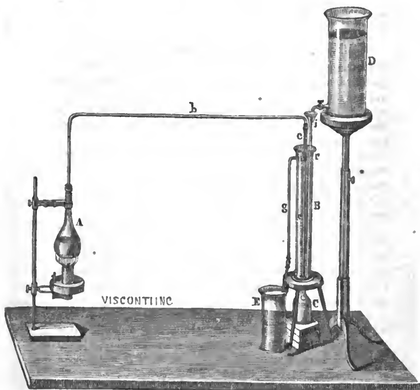
A ciò benissimo sovviene l'uso del qui descritto apparecchio. *(Vedi in appresso).*

Le materie sospette si introducono acidulate nel matraccio A. — Il tubo *b* serve di condotta ai prodotti della moderatissima distillazione; *c c* è il tubo refrigerato in cui vanno a manifestarsi più persistentemente le apparenze luminose, determinate dal fosforo se ve ne sia nelle materie sospette. (1)

Questo tubo refrigerato preferibilmente piegasi a tortiglione, o a serpentino. — Il recipiente *C* è destinato a raccogliere i prodotti della condensazione, tra i quali può anco talora vedersi il fosforo in minutissimi globuli. — Il resto dello apparecchio non ha bisogno di illustrazioni. E quanto alla sensibilità del modo di questa ricerca, puossi affermare che per es: Gram: 150 di una materia organica non contenente che 1 milligram: e mezzo di fosforo, e cioè 1 parte su 100,000 fornisce per più di mezz'ora i patentissimi segni della presenza del fosforo. — Ed anco aggiungiamo, che interrompendo lo esperimento dopo la distillazione di circa 90 grammi di liquido, e la-

(1) Lo studioso potrà preparare artificialmente un misto appropriato allo esperimento, mediante materie viscerali, orina, sangue e che altro, e qualche frammento di pasta fosforica.

sciando pure aperto il matraccio per ben 15 giorni, ad esperienza rinnovellata possono manifestarsi i consueti segni della leggiera flamma fosforea.



Egli è importante notare che sonvi delle sostanze valevoli ad impedire questo caratteristico lumeggiare del fosforo, e principali tra queste si annoverano l' alcool, e l' etere, i quali per poco tempo fannogli impedimento; — e l'essenza di trementina la quale durevolmente si oppone alla manifestazioni luminose del fosforo.

Quasi non fa mestieri accennare che la condotta di questo procedimento debbe tenersi bene all' oscuro, ed anco

l'operatore deve munirsi dal facile inganno dei riflessi luminosi, provenienti o dalle finestre chiuse imperfettamente, o dalle fiaccolette di cui pur si serve per operare all'oscuro, o dal riverbero della stessa fiaccola ad alcool a gas, di cui si giova pel riscaldamento dello apparecchio.

L'Acido fosforoso.

Supponemmo che il fosforo esistesse tutto o almeno in parte allo stato libero nelle materie organiche, ed in tal caso la manifestazione del colore verde-smeraldo della fiamma dello idrogeno, svolgentesi in seno di quelle materie non manca; come altresì non manca la luce fosforica nello apparecchio ultimamente descritto.

Se il fosforo peraltro si fosse totalmente ossidato, convertendosi in acido fosforoso, potrebbesi (sebbene incompletamente) avere anco in tal caso il colore verde nella fiamma dello idrogeno, perchè a tale manifestazione prestansi ancora l'acido fosforoso, ipofosforoso, ed i sali corrispondenti; — ma non si avrebbe la luce fosforea che è caratteristica del fosforo libero. Pertanto, se questa manchi quando le sostanze sospette si assoggettano alla prova dello apparecchio di Mitscherlich, fa d'uopo ricercare la presenza dell'acido fosforoso nel prodotto della distillazione, non che nelle sostanze medesime. — Queste debbonsi introdurre nello apparecchio a gas primieramente descritto, per constatare se la fiamma dello idrogeno presenti il cono verde, e la colorazione caratteristica della presenza del fosforo. — Verificandosi questo caso, dovrassi tostamente chiudere l'uscita del gas, per aggiustare alla estremità del cannello uno o due tubi ad U, contenenti una soluzione di azotato neutro d'argento, affinchè tutto il fosforo che si disperderebbe in fiamma col gas, resti nel sale argentico in stato di fosfuro nero insolubile, e d'acido fosforico, conforme dicemmo.

Se non che, la colorazione della fiamma è prova affatto dimostrativa della presenza del fosforo, e potrebbesi anco omettere la pratica del passaggio del gas a traverso la soluzione d'argento. — Ma potrebbe eziandio il gas che si svolge essere fosforifero, senza che per

questo la sua fiamma si colorisca di verde. — Le sostanze organiche fanno talora impedimento al fenomeno; — laonde non debbesi pretermettere l'uso dello azotato d'argento, superfluo se la fiamma è colorita di verde, necessarissimo se tale fenomeno non si verifichi. .

Questa parte della esperienza condurrassi precisamente come di sopra esponemmo.

Gli Acidi del Fosforo (1)

L'anidrido fosforico quale si forma per la rapida e completa combustione del fosforo nell'aria o nell'ossigeno asciutti, è una polvere bianca, nevosa, che projettata nell'acqua rumoreggia come un ferro rovente. L'acqua, l'alcool lo sciolgono perfettamente. — Convertesi dapprima per semplice soluzione nell'acido metafosforico monobasico = PhO^3H. — Può lo studioso vedere la differenza che passa tra, l'acido idrato quale si ingenera per la semplice soluzione dell'anidrido nell'acqua, e quello che resulta dal prolungato contatto con essa, o dalla prolungata ebollizione.

a - L'acido di prima soluzione coagula l'albumina, e neutralizzato o salificato, precipita in bianco lo azotato d'argento.

b - L'acido resultante dalla lunga ebollizione dell'anidrido nell'acqua *(acido fosforico, ordinario, ovvero ortofosforico)* coagula immantinente la soluzione dell'albumina, e precipita in giallo di fosfato tri-basico lo azotato d'argento. *(Veggasi).*

L'Anidrido fosforico non è mai subbietto di valutazioni analitiche, e d'altronde convertendosi all'aria in acido metafosforico per l'acqua che assorbe, ovvero in acido ortofosforico, o fosforico ordinario, tutte le ricerche cadono sopra siffatti prodotti, ovvero sui lor derivati salini.

L'Acido metafosforico = PhO^3H

Come dicemmo, quest'acido s'ingenera per soluzione dell'anidrido nell'acqua. Il più importante sale corri-

(1) Vedi il prospetto che ne diemmo in principio di questo articolo.

spondente si forma quando si scalda a calor rosso il fosfato ordinario di soda, il quale perdendo una molecola d'acqua si residua in meta-fosfato



$$Na\,H^2\,Ph\,O^4 = Na\,Ph\,O^3 + H^2O$$

Questo sale è ben solubile nell'acqua, e per doppia scomposizione coi sali de'metalli pesanti, produce metafosfati bianchi ed insolubili. — Tra questi, il metafosfato di piombo sospeso nell'acqua e sottoposto alla influenza del solfido idrico, produce del solfuro piombico, e dell'acido metafosforico libero.

Come dicemmo quest'acido differisce notabilmente da quello ortofosforico, o tribasico. — Entrambi sono acidissimi; solubili, ma oltrechè presentano le notabili differenze sovraccennate rispetto all'albumina ed allo azotato d'argento, questo ancora noterà lo studioso, cioè che l'acido metafosforico precipita in bianco le soluzioni neutre dei sali baritici, mentre che l'acido fosforico ordinario o tribasico, non li precipita a meno che non si alcalizzi il miscuglio. — In vero questo puossi in semplice modo affermare, cioè che quando l'acido metafosforico o i metafosfati assumono una molecola d'acqua o di una base, divengono ortofosfati; e questi per converso perdendola divengono metafosfati. Il riscaldamento a secco, e per lo contrario la ebollizione con l'acqua, valgono a provocare i cangiamenti radicali che di sopra accennammo.

Ulteriormente diamo come carattere distintivo dell'acido metafosforico, che esso non precipita, ne determina colorazione col molibdato di ammonio disciolto, a meno che non vi si unisca alcun poco di acido azotico libero, il quale ha virtù di trasmutare in acido fosforico ordinario, alcun poco dell'acido metafosforico. — Ora, tra i reagenti di squisita sensibilità e differenziali dell'acido fosforico ordinario, il molibdato d'ammoniaca può dirsi il primo, inquantochè formasi in circostanze determinate un precipitato giallo di fosfo-molibdato, di cui dirassi in appresso.

I metafosfati (metafosfato di sodio), e l'acido glaciale eziandio, quando vengono fusi sopra il carbone alla fiam-

ma del cannello, e che nella piccola massa fusa introducasi un poco di zinco metallico, l'acido è parzialmente ridotto, e si vede ardere il fosforo caratteristicamente. — *(Vedi anco in appresso)*

L'Acido fosforico tribasico $= PhO^4H^3$ — **I varj Fosfati**

Perchè si abbiano a riferire ai composti tipici dell'acido fosforico, quelli dei quali ci occorrerà di parlare come subbietto di ricerca analitica, adduciamo gli esempj seguenti, cioè:

Acido e Sali		Acido ed Eteri	
Acido fosfor:	$= H^3 Ph O^4$	Fosforico	$= H^3 Ph O^4$
Monofosfato	$= Na H^2 Ph O^4$	Etilfosforico	$= Et H^2 Ph O^4$
Difosfato	$= Na^2 H Ph O^4$	Di-etilfosfor:	$= Et^2H Ph O^4$
Fosfato	$= Na^3 \ldots Ph O^4$	Etere fosforico	$= Et^3 \ldots Ph O^4$

L'Acido fosforico (ortofosforico) può essere in cristalli grandi, trasparenti, incolori; ovvero in condizione di liquido, scolorito, trasparente, di densità siropposa. — Per forte riscaldamento perde dell'acqua, e convertesi in acido metafosforico, di cui dicemmo; — ed anco si dissipa senza lasciare residuo se venga scaldato in un crogiuolo di platino aperto. *(Veggasi);* ed ancora si vegga come riscaldato fortemente dentro un vaso di vetro, o una capsula di porcellana, ne attacchi forte la superficie, la spulisca come suol dirsi, e nella sua costituzione si vizj per le basi che toglie all'acido silicico di quei prodotti vetrificati. — Per questi suoi effetti decomponenti assai sensibili, non puossi l'acido calcinare in vasi di porcellana, o dj vetro, nè calcinare prodotti che per lo effetto di loro scomposizione, dien luogo più o meno allo isolamento dell'acido.

Esperienze varie

L'Acido fosforico libero e sciolto nell'acqua, non può essere confuso nè con l'acido azotico, nè con l'acido cloroidrico, ma sì con l'acido solforico.

I due primi acidi sono volatilissimi, e basta lievemente scaldarli sopra una foglia di platino, perchè rapidamente

si dissipino in fumi facilmente riconoscibili. — L' acido solforico e l'acido fosforico precipitano i sali baritici in bianco di solfato o di fosfato di bario, e da questo punto principia una decisa differenza tra l' uno e l'altro degli acidi mentovati; — imperciocchè, il precipitato indotto dall' acido fosforico è molto ben solubile negli acidi cloroidrico, azotico, acetico, e nell' istesso acido fosforico, mentre il solfato baritico punto non vi si scioglie. *(Veggasi la differenza).* Questo ancora è da notare cioè, che mentre l' acido solforico solo, precipita tutte le soluzioni dei sali baritici, l' acido fosforico per converso non le precipita, a meno che non si neutralizzi o con la soda o con l' ammoniaca etc.

Quando abbiasi per es: la soluzione di un fosfato neutro, ovvero ancora alcalino, l' aggiunta in tal soluzione di un poco di cloruro d' ammonio, e di solfato, o cloruro magnesico, vale a determinare la formazione di un precipitato in granuli cristallini, mentre nessun precipitato si ottiene sperimentando con soluzioni di solfati. Queste prove bastano ad escludere ogni possibile confusione tra gli acidi summentovati. *(Vedi anco in appresso).*

Fosfati solubili e reagenti.

L' Azotato d' argento nelle soluzioni fosfatiche determina la precipitazione di un fosfato tribasico di color giallo caratteristico = $Ag^3 Ph O^4$, giusta le equazioni seguenti (a mo' d' esempio):


1 - $NaH^2PhO^4 + 3(AgAzO^3) = Ag^3PhO^4 + NaAzO^3 + 2(HAzO^3)$


2 - $Na^2HPhO^4 + 3(AgAzO^3) = Ag^3PhO^4 + 2(NaAzO^3) + HAzO^3$


3 - $Na^3PhO^4 + 3(AgAzO^3) = Ag^3PhO^4 + 3(NaAzO^3)$

Tal precipitato giallo è ben solubile nell' acido azotico, e nell' ammoniaca. Un simile precipitato si forma mediante lo azotato d' argento e gli arseniti; se non che, il solfido idrico in soluzioni acide determina tosto la precipitazione del trisolfuro d'arsenico, mentre non ha effetto nelle soluzioni fosfatiche *(Veggasi).*

La soluzione d'acetato di piombo produce nelle soluzioni fosfatiche un precipitato bianco di fosfato di piombo, in-

solubile nell'ammoniaca, insolubile nell'acido acetico, ma solubile nell' acido azotico.

Se in questo esperimento siavi concomitanza di cloruri solubili, egli è possibilissimo che nel precipitato siavi commisto alcun poco di cloruro di piombo in chimica combinazione.

Vedemmo già che le soluzioni dei fosfati precipitano in bianco col cloruro di bario, ed aggiungiamo altresì col cloruro di calcio. Siffatti precipitati disciolgonsi prontamente negli acidi azotico, cloroidrico, e acetico, ed eziandio nel fosforico. — Il fosfato di calce se sia stato disciolto nell'acido acetico, vedrassi dopo qualche tempo, e specialmente se si riscalda alcun poco la soluzione acetica, separarsi in granuli cristallini. È importante notare come questo precipitato calcico di fosfato, si sciolga alcun poco nell' acqua contenente dell'acido carbonico, ed anco si sciolga nei sali ammoniacali, tuttochè in presenza dell'ammoniaca libera. — Puossi completamente separare la calce da cosiffatto precipitato *(fosfato)* sciogliendolo nell' acido acetico, ovvero anco nell' acido cloroidrico cui si aggiunga dello acetato di soda, e nella soluzione così preparata versando dell' ossalato d'ammonio, che è il reagente specifico della calce.

Ancora puossi con un altro artifizio giungere alla separazione analitica della calce dal fosfato calcareo, sciogliendolo nell' acido cloroidrico o nitrico, e nella soluzione versando goccia a goccia ed in lieve eccesso dell' acido solforico. — L'aggiunta allora dell'alcool, determina la completa separazione del solfato calcareo (1).

Esperienze d'analisi qualitativa

Lo Azotato mercurioso nei fosfati solubili determina la formazione di un precipitato bianco, solubile nell' acido azotico.

Sciolgasi il fosfato mercurioso siffattamente ottenuto, nell' acido azotico in lieve eccesso, e la soluzione si evapori a secchezza a bagno-maria, unitamente ad alcun

(1) Queste reazioni sono importanti, inquantochè ci permettono di valutare la calce in concomitanza dell'acido fosforico nella cenere delle piante, nelle ossa calcinate etc. etc.

poco di mercurio metallico eccedente. — Il residuo secco scevro d'acido libero, trattisi con acqua stillata. — La totalità dell'acido fosforico trovasi nel sottofosfato di mercurio indisciolto, il quale puossi separare dal mercurio mediante un moderato riscaldamento insieme a del carbonato di soda, tanto che il metallo si dissipi. L'acido fosforico rimasto in condizione di fosfato di soda, può valutarsi nella soluzione mediante il solfato magnesico e l'ammoniaca, nel modo che dirassi in appresso.

Siffatto procedimento analitico è applicabile alla separazione quantitativa dell'acido fosforico, da qualsivoglia fosfato solubile od insolubile. — Eccettuato l'alluminio, tutti i metalli prestansi ad una tale maniera di separazione dell'acido fosforico.

Puossi rendere manifesta la presenza dell'acido fosforico in una soluzione leggiermente acidula d'acido cloroidrico o azotico, mediante il percloruro di ferro non in eccesso. — Peraltro fa d'uopo previamente aggiungere alla proposta soluzione, alcun poco di acetato di soda, per la quale aggiunta gli acidi cloroidrico o azotico convertonsi in sali sodici, e l'acido acetico è posto in libertà. — Ora, la reazione per la quale l'acido fosforico è manifestato consiste nella precipitazione del sesquifosfato di ferro $=$ Ph O^5 (F fe), bianco giallastro, fioccoso, gelatinoso, assolutamente insolubile nell'acido acetico. Tale precipitato pertanto formasi sempre quando si aggiunge dello acetato di sodio alla soluzione cloroidrica di un fosfato, e che successivamente vi si affonde alcun poco di percloruro di ferro. — Se l'acido di troppo ecceda, giova neutralizzarlo con un poco d'ammoniaca o di carbonato ammonico, quindi aggiungere l'acetato di sodio, ed in lievissimo eccesso il percloruro di ferro, tanto che basti a dare una tinta rossigna alla soluzione. — Dalla quale se facciasi bollire, si separa un precipitato di color rosso bruno, che contiene tutto l'acido fosforico, e tutto il sesquiossido di ferro. Filtrasi a caldo, e si lava del pari con acqua calda.

Tale procedimento analitico giova a separare completamente l'acido fosforico ed il ferro, dalle soluzioni nelle quali esistano insieme e calcio, e magnesio, e manga-

nese, e gli altri metalli che per isomorfismo vanno con loro.

Se avvenga che debbasi cercare o valutare l'acido fosforico in preseuza di molto sesquiossido ferrico, farassi bollire la soluzione cloroidrica con del solfito di soda, fintantochè il liquido quasi si discolori; — poi vi si aggiunge del carbonato di soda per rendere il liquido pressochè neutro, e successivamente l'acetato di soda ed una qualche goccia di percloruro di ferro. L'acetato ferroso non scioglie affatto il fosfato ferrico.

Ora conviene rigorosamente avvertire, che l'acido arsenicico comportasi affatto come l'acido fosforico nelle contingenze sopracitate; perlochè fa d'uopo assicurarsi che tale concomitanza non siavi. — In verò non è difficile constatare la presenza dell'acido arsenicico nei casi sospetti, e differenziarlo o separarlo anticipatamente dall'acido fosforico, come diremmo in appresso.

Acido Fosforico e { Azotato di urano / Molibdato d'ammonio / Soluzioni magnesiche } **Reagenti**

Lo Azotato di uranio comportasi con le soluzioni fosfatiche nel modo istesso del percloruro di ferro, o dei sali ferrici. *(Vedi pag. 545 e seguito).*

Tra i migliori reagenti valevoli a discoprire minimissime quantità d'Acido fosforico o di fosfati, debbesi annoverare il *Molibdato di ammonio*. La esperienza esplorativa può praticarsi nel seguente modo. Pongasi dentro un tubo da saggi un poco di soluzione di molibdato ammonico, quindi vi si versi la soluzione in cui si cerca di dimostrare un fosfato, si aciduli il misto con acido azotico, e si riscaldi. La soluzione assume tosto un color giallo brillante, e se ne separa un precipitato di molibdato e fosfato ammonico, parimente di color giallo splendente, caratteristico. Siffatto precipitato è solubile nell'ammoniaca, si scioglie in un eccesso di fosfato solubile, e non si discioglie negli acidi; laonde, tal reazione è opportunissima a svelare le minime quantità d'acido fosforico che talvolta si trovano nei minerali, nella terra vegetale, o nei sedimenti delle acque sorgive.

Ed ancor qui si noti che l'arsenico presenta affatto le medesime reazioni. Ma prescindendo da questa concomitanza, il sopracitato reagente può proporzionatamente dimostrare 0,00002 gr: d'Acido fosforico, purchè diasi tempo di qualche ora alla reazione, ed anco un poco si scaldi il misto. Nè debbesi dimenticare altresì, che fa d'uopo che il reagente molibdico sia in sensibile eccesso rispetto alla presupposta quantità dell'acido fosforico.

Le sostanze organiche in generale, e segnatamente l'acido tartarico fanno impedimento alla precipitazione.

Dicemmo che l'acido arsenicico poteva confondersi ancora in questa reazione con l'acido fosforico; ma si noti che se il misto in cui cerchiamo l'acido fosforico nel modo suddetto non si riscalda, ovvero ben poco (non oltre i 40 gradi) il composto corrispondente dell'arsenico non si precipita. — L'ammoniaca affusa nelle soluzioni dei sali magnesici ne precipita generalmente la metà della base.— Non ne precipita alcuna parte, se nel liquido preesista un sale ammonico. *(Cloruro d'ammonio)*. Ora, data la soluzione cloroidrica di un fosfato, se vi si affonde del cloruro d'ammonio, dell'ammoniaca, ed un sale magnesico otterrassi un precipitato in cui si trova l'acido fosforico tutto della soluzione sopraindicata. — Sperimentisi nel seguente modo, che meglio giova.

Aggiungasi dell'ammoniaca alla soluzione del sale magnesico. (*Solfato a mo' d'esempio*). La magnesia che si precipita si ridisciolga in quanto basta d'acido cloroidrico, quindi nuova quantità d'ammoniaca si aggiunga, e non otterrassi altrimenti precipitato. — Tal liquido affuso nella soluzione cloroidrica, o azotica, o solforica, o neutra di un fosfato, determina tosto la precipitazione del seguente composto, bianco, cristallino, insolubile etc.: = $Ph\,O^4Mg''\,AzH^4 + 6(H^2O)$ *Fosfato ammoniaco-magnesiano.*

NB. — Le soluzioni arsenicìche, o d'arseniati nelle condizioni accennate producono esattamente un simile precipitato. *(Vedi più innanzi).*


Fosfato doppio $= Ph\,O^4,\, Mg''\,Az\,H^4 + 6(H^2\,O)$


Arseniato doppio $= As\,O^4,\, Mg''\,Az\,H^4 + 6(H^2\,O)$

Si considera come esclusiva, o specifica degli acidi fosforico ed arsenicico, la proprietà di determinare la formazione di tal precipitato nelle soluzioni ammoniacali dei sali magnesici.

L'ammoniaca agevola la precipitazione del mentovato sale insolubile; — e per converso la presenza di una eccessiva quantità di cloruro d'ammonio gli fa impedimento.

Fosfati — Generalità

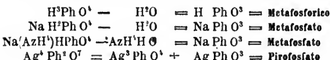
Ricordiamo che sonvi tre specie di fosfati, dipendentemente dalla quantità della base metallica che neutralizza l'acido, e cioè:


1° - **Fosfati monobasici** . . . $= Ph\,O^4, M\,H^2$


2° - **Fosfati difosfati** . . . . $= Ph\,O^4, M^2\,H$


3° - **Fosfati basici o normali** . $= Ph\,O^4\,MMM$

Il forte calore non decompone affatto i fosfati normali, (3) se i resultanti ossidi metallici, o le basi son fisse. — I fosfati biacidi (2) riduconsi per ignizione in metafosfati monoacidi (2) e gli ultimi si convertono in un misto definito di fosfato normale, e di metafosfato. Siffatto residuo si differenzia col nome di *Pirofosfato*. (*Vedi gli esempj*).


$H^3Ph\,O^4 - H^2O = H\,Ph\,O^3 =$ **Metafosforico**
$Na\,H^2Ph\,O^4 - H^2O = Na\,Ph\,O^3 =$ **Metafosfato**
$Na(AzH^4)HPhO^4 - AzH^4H\,O = Na\,Ph\,O^3 =$ **Metafosfato**
$Ag^4\,Ph^2\,O^7 = Ag^3\,Ph\,O^4 + Ag\,Ph\,O^3 =$ **Pirofosfato**

Fondendo insieme con carbonato di soda o di potassa i fosfati alcalino terrosi come di calce e simili, havvi parziale decomposizione. — Si decompongono del tutto per tale trattamento i fosfati insolubili di magnesio, di rame, di zinco, di manganese, il sesquifosfato di ferro etc. La massa fusa contiene l'acido fosforico tribasico, sempre. — La ebollizione con un alcali caustico, (*Soda, o Potassa*), ovvero con un carbonato alcalino, provoca parimente una parziale scomposizione dei fosfati, e non sempre. — Il fosfato alluminico può solo essere decomposto per forte fusione, operata col suo peso di acido silicico (*silice*)

e sei volte tanto di carbonato di soda. — Sciogliesi in appresso la massa fusa nell'acqua, se ne precipita l'acido silicico col carbonato d'ammonio, ed hassi nel liquido l'acido fosforico. — Basta allora acidulare con acido cloroidrico il misto limpido, aggiungere dell'ammoniaca, e successivamente un sale magnesico, perchè se ne precipiti il doppio fosfato insolubile cui di sopra accennammo.

Valutazioni quantitative

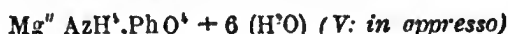
Procedimenti generali

a - Data una soluzione cloroidrica di un fosfato, sia di ferro, d'alluminio, di magnesio, di calcio, etc., se facciasi digerire con del carbonato di bario, può ritenersi che la totalità dell'acido fosforico separerassi, e le basi dei sesquisali si precipiteranno in condizione di sesquiossidi idrati, indisciolti. *(Ferro — Alluminio etc.)*

Esperienza

b - Per separare definitivamente in modo quantitativo l'acido fosforico da un eccesso di sesquisale di ferro, anco in presenza simultanea della calce, o della magnesia, debbesi il proposto fosfato (che per esercizio si può comporre artificialmente in un misto di quantità definite) disciogliere nell'acido cloroidrico, e la soluzione farassi bollire con del solfito di soda, fintantochè tutto il sale ferrico, sia trasmutato in sale ferroso. — L'acido solforoso che nella reazione si svolge, si dissipa per ebollizione, ed il liquido acido si neutralizza con carbonato di soda. — Aggiungonsi allora poche gocce d'acqua di cloro, per ridurre soltanto in piccola parte il sale ferroso in ferrico, e quindi vi si affonde dell'acetato di soda in eccesso. — Se il liquido contenga benchè minimissime parti d'acido fosforico, questo precipiterassi in sesquifosfato di ferro bianco, insolubile. — Fa d'uopo allora aggiungere pur sempre a goccia a goccia della soluzione acquosa di cloro, fintantochè il misto assuma un colore rosso intenso. — Fassi bollire, e si filtra. — Il precipitato che siffattamente si ingenera, rappresenta la totalità dell'acido fosforico; per valutare il quale conviene raccoglierlo, lavarlo, di-

sciogllerlo a caldo nell'acido cloroidrico, aggiungervi del solfito di soda, un lieve eccesso di soda caustica, ed il misto sottoporre alla ebollizione, fintantochè il precipitato che tosto si forma siasi convertito in ossido ferroso-ferrico, nerastro. — L'Acido fosforico resta totalmente nel liquido che per filtrazione si ottiene, unitamente all'acqua dei lavacri dell'ossido, e da tal liquido si separa quantitativamente, aggiungendo acido cloroidrico, indi ammoniaca, e finalmente una soluzione di solfato magnesico. — Precipiterassi il doppio fosfato.



$$Mg'' AzH^4,PhO^4 + 6 (H^2O)$$ *(V: in appresso)*

c - Dato un fosfato solo, o misto di bario, di piombo, di stronzio etc: se sciolgasi nell'acido cloroidrico, e vi si affonda dell'acido solforico, avrassene l'acido fosforico tutto nel liquido. — La questione riducesi allora a separare l'acido fosforico dal solforico, e basta all'uopo aggiungere dell'acido cloroidrico al liquido acido misto, quindi dell'ammoniaca, e finalmente del solfato magnesico sciolto. L'acido fosforico si separa nel doppio sale



$$Mg'' AzH^4,PhO^4 + 6 (H^2O)$$

d - Dato un fosfato calcareo, avrassene la totalità dell'acido fosforico, sciogliendolo in quanto basti appena appena d'acido cloroidrico, ed aggiungendo al soluto, acido solforico ed alcool in buono eccesso. — (Il solfato calcareo è insolubile affatto nell'alcool).

e - Il Fosfato di piombo sospeso nell'acqua stillata, ed investito da una corrente di solfido idrico, è radicalmente scomposto, riducendosi il piombo in solfuro insolubile, l'acido fosforico in libertà nel liquido, e da esso precipitabile nei modi superiormente indicati.

f - Nella concomitanza tanto ovvia nell'analisi di terre vegetali, di materie da ingrassi artificiali e simili, cioè di fosfati alluminici, oltre gli altri, il composto disciogliersi nella soda caustica, e dalla soluzione diluita l'acido fosforico potrà essere precipitato mediante l'acqua di barite, ovvero il cloruro di bario, aggiungendo al misto alcun poco di soda caustica e di carbonato di soda.—

Fassi bollire, e l'allumina passa onninamente nel liquido. Il fosfato di bario raccolto e lavato, discioglierassi nell'acido cloroidrico, se ne precipiterà con l'acido solforico la barite, e l'acido fosforico nel resultante liquido filtrato, precipiterassi come altrove accennammo, in condizione di *Fosfato doppio di magnesio e d'ammonio.*

Se nel fosfato proposto all'analisi pure esistesse alcun sesquisale di ferro, prima del trattamento con la soda caustica, converrebbe ridurre il sale ferrico in ferroso mediante il solfito di soda come di sopra fu detto.

I soprannotati casi sono quelli che più di frequente si presentano nelle analisi quantitative concernenti i fosfati. Ed ora fa d'uopo avvertire circa alla valutazione quantitativa dell'acido fosforico nelle varie contingenze sopranotate, che l'acido fosforico valutasi per peso preferibilmente in condizione:

di { Pirofosfato di magnesia
Fosfato di urano — Sesquifosfato
Fosfato di piombo — Fosfato basico

Ancora puossi l'acido fosforico valutare in condizione di *Fosfato d'argento, Fosfato di stagno, Fosfato basico di ferro, di Fosfato mercurioso* e finalmente in stato di *Fosfo-molibdato di ammonio.* — Ma di tutti questi modi, i tre sopracitati sono i più convenienti.

Ciò premesso, gioverà che lo studioso conosca le proprietà, e la composizione dei sopranotati composti:

Precipitazione dell'Acido Fosforico in doppio Fosfato ammonico-magnesiano.

Pratica del procedimento

La precipitazione dell'acido fosforico in tale condizione è bene applicabile in tutti i casi in cui l'acido è tribasico, libero, ovvero combinato con gli alcali. Alla soluzione fosfatica limpida e non troppo concentrata, si ag-

giunge un miscuglio in soluzione preparata anticipatamente come segue, cioè:

Solfato di magnesio cristalliz: . . .	P: 1
Cloruro d'ammonio puro.	» 1
Acqua distillata.	» 8
Ammoniaca liquida	» 4

Tale miscuglio si suole avere bello e fornito nei laboratorj, e debbesi adoperare limpidissimo per filtrazione.

L'aggiunta di questo liquido alla soluzione fosforica, determina la precipitazione del doppio fosfato di magnesio e d'ammonio insolubile. — Il liquido misto dovrà tenersi sensibilmente ammoniacale, e si lascerà senza riscaldamento in riposo per 12 o 18 ore in vaso ben chiuso. — In sul principio della sua formazione giova moltissimo a determinarla, l'agitazione del liquido mediante una bacchetta di vetro. — Se questa sfreghi la interna superficie del recipiente di precipitazione, ivi si vede in più deciso ed aderente modo formarsi il precipitato; (e questo deve evitarsi).

Il precipitato finalmente raccoglierassi sopra di un filtro, ed ivi si laverà con acqua stillata leggermente ammoniacale (3 *parti d'acqua, ed 1 d'ammoniaca liquida*) fintantochè l'acqua dei lavacri acidulata d'acido azotico, più non precipiti per l'aggiunta di una soluzione di azotato d'argento, ovvero che non lasci residuo alcuno per la evaporazione sopra una foglia di platino. Asciutto bene il precipitato, porrassi dentro un crogiuolo di platino, da coprirsi, in cui scalderassi moderatamente dapprima, ed in fine a calor rosso intenso. Il filtro, che supponiamo separato quanto è possibile dal precipitato, brucerassi a parte dentro una spirale di platino, e la resultante cenere verrà unita alla materia del crogiuolo ed anco una volta scaldata.

Il doppio *Fosfato di magnesio e d'ammonio* è estremamente poco solubile nell'acqua. — Infatti,

L'acqua pura ne scioglie.	**1 per 15298**
L'acqua ammoniacale	**1 » 45000**
L'acqua con sale ammoniaco (1 a 5)	**1 » 9548**
L'acqua ammoniacale (1 a 7) . . .	**1 » 15627**

La sua composizione risoluta nei principali elementi è la seguente, cioè:

Ammoniaca .	In 100 Parti	P: 6.91
Magnesia . .		» 16.26
Acido fosforico		» 29.13
Acqua. . .		» 47.70

Il riscaldamento a cui si assoggetta, lo riduce come già avvertimmo in pirofosfato della seguente composizione.

Acido fosforico	P: 71.00	— 63.96	In 100
Magnesia	» 40.00	— 36.04	

NB. — Se il fosfato proposto all'analisi contenesse dell'acido piro-fosforico, o piro-fosfati, il resultante precipitato sarebbe fioccoso, e per di più si scioglierebbe nell'ammoniaca che serve ai lavacri.

Precipitazione dell'Acido fosforico in Fosfato di urano

Abbiamo esposto precedentemente le condizioni nelle quali si verifica la precipitazione dell'acido fosforico mediante l'acetato o l'azotato d'urano, in condizione di doppio *Fosfato giallo d'ammonio e di urano*. Conviene tal modo di analisi in presenza degli alcali e delle terre alcaline, ma non così bene se siavi una notabile quantità di allumina.

Il fosfato proposto sia per quanto è possibile in soluzione acetica. — Se per converso la soluzione fosse cloroidrica o azotica, converrebbe eliminare quasi del tutto gli acidi con la evaporazione, aggiungere dell'ammoniaca al residuo tanto che abbia una reazione manifestamente alcalina, e tal residuo sciogliere nell'acido acetico ed aggiungervi ancora dello acetato ammonico. — Dopo di ciò vi si versa una soluzione di Acetato di urano, e fassi bollire, perlochè il precitato doppio sale giallo si separa.

Procederassi per decantazione ai lavacri di tale precipitato, avendo cura di far bollire volta per volta dopo l'aggiunta della nuova acqua. Se ancora si affondano alcune poche goccie di cloroformio al misto già raffreddato un poco, dopo la precipitazione del sale uranico, i lavacri procederanno speditamente più assai.

Il Fosfato urano-ammonico ha color bianco giallastro a riflessi verdi, e consistenza come mucillagginosa; — per questa diemmo le avvertenze soprannotate circa ai lavacri. — Del resto il doppio sale non si discioglie nell'acqua, e non nell'acido acetico, ma sì negli acidi minerali. Peraltro, se a cosiffatta soluzione si aggiunga un sufficiente eccesso di acetato ammonico, il sale uranico precipiterassi novellamente.

La calcinazione riduce il fosfato doppio, in fosfato uranico di color giallo, il quale per lo effetto di un poco di carbone, o di un gas riduttore volta alcun poco in verdastro, per la formazione di un poco di fosfato uranoso. Se ciò per caso avvenisse, basta irrorarlo di un poco d'acido azotico e di nuovo scaldarlo, perchè ritorni in condizione normale.

Compos:	*Sesquiossido uranico.* . . .	P. 80.09	in p. 100
	Acido fosforico.	» 19.91	

Puossi dunque senza sensibile errore valutare l'acido fosforico = ad $^1/_5$ del fosfato ottenuto.

(Vedi per la valutazione volumetrica dell' Acido fosforico con tale reagente a pag. 545 e seguito).

Valutazione dell'Acido fosforico in Fosfato di piombo.

Questo procedimento conviene per la sua speditezza quando si abbia da determinare l'Acido fosforico libero o commisto all'acido azotico. — Si versa dentro una capsula di porcellana o di platino un peso conosciuto della soluzione fosforica, poi vi si aggiunge un peso ben noto di ossido di piombo puro e di recente calcinazione, sei volte circa il peso supposto dell'acido fosforico da valutarsi. Si evapora dolcemente fino a secchezza, ed il residuo si scalda a calor rosso oscuro per qualche tempo. Tale residuo consta di un Fosfato basico di piombo, dal peso del quale deducesi quello dell'acido fosforico, semplicemente detraendo il peso dell'ossido di piombo adoprato.

Il Fosfato di piombo basico di cui si parla è una polvere bianca, fusibile senza scomposizione, insolubile nell'acqua, nell'acido acetico, nell'ammoniaca, ma facilmente solubile nell'acido azotico.

Separazione dell'Acido fosforico da tutte le basi

Procedimento generale

Il modo di analisi che succintamente esponiamo si fonda sull'uso del *Molibdato ammonico* sciolto nell'acido azotico, quale è descritto a pag. 486 e seg.

Data pertanto una soluzione neutra di un fosfato alcalino, ovvero una soluzione cloroidrica o azotica di un qualsivoglia fosfato o misto di fosfati terrosi, alluminici, o ferruginosi, procurerassi che il liquido da analizzare sia disceverato dapprima dall'antimonio, dall'arsenico, dallo stagno, o in generale dai metalli del 6° gruppo precipitabili dal solfido idrico; — come altresì dallo argento „dal piombo, dal rame, dal mercurio, dal bismuto, e in generale dai metalli del 5° gruppo, i solfuri dei quali sono insolubili negli acidi diluiti. A questo oggetto farassi passare nella soluzione acidula dei fosfati una corrente di solfido idrico, e convenientemente si filtrerà. — Restano nel liquido nei casi i più complicati tutti gli ossidi degli altri gruppi metallici, cioè potassa, soda, barite, calce, magnesia, allumina, manganese, ferro, etc.

Occorrono due condizioni per la buona riuscita del procedimento, e cioè:

a - Che il liquido non contenga acido tartarico, ed in generale sostanze organiche che agiscano similmente.

b - Che l'acido fosforico, o i fosfati sieno tribasici.

Essendo pertanto concentrato il liquido da analizzarsi, e acidulo come fu detto, vi si aggiungerà una quantità relativamente molto grande del reagente molibdico (1), agitando il misto senza toccare le pareti del vaso, che poi si coprirà, e lascerassi in riposo per circa 24 ore ad una temperatura verso i 40 gr. — Fa d' uopo vedere se il liquido chiaro preso mediante una pipetta, e commisto con un volume uguale di dissoluzione molibdica e lasciato alla temperatura di circa 40 gradi per varie ore,

(1) Per 1 parte d'Acido fosforico, occorrono circa 40 parti d'Acido molibdico.

novellamente s'intorbida. — Se ciò non avviene, segno è che l'acido fosforico completamente precipitossi; — e si comprende che se per lo contrario si intorbida, fa d'uopo riunir tutto il liquido, ed aggiungervi anco una volta del molibdato ammonico, lasciando in quiete ed a caldo il miscuglio.

Il precipitato ottenuto verrà raccolto sopra un piccolo filtro, e su questo dovrassi lavare a poco a poco con un miscuglio a parti uguali d'acqua stillata e di liquore molibdico.

Di sullo stesso filtro si asporterà tutto il precipitato mediante una soluzione d'ammoniaca, e laverassi il filtro perfettamente. — Poi una parte dell'ammoniaca verrà neutralizzata con l'acido cloroidrico, lasciando peraltro che la reazione ammoniacale persista decisamente. Nel liquido ammoniacale si determina finalmente la precipitazione completa dell'acido fosforico, mediante il solfato di magnesio come già precedentemente esponemmo. Il precipitato è il doppio fosfato di magnesio e d'ammonio che raccolto, lavato, asciutto, e calcinato convertesi in pirofosfato, dal peso del quale puossi dedurre quantitativamente l'acido fosforico ricercato. (*Vedi*).

Il precipitato fosfo-molibdico ha color giallo, si separa facilmente, è appena appena solubile nell'acqua fredda (1 parte per 10.000) e più agevolmente nell'acqua calda.

Lo sciolgono { **Gli Alcali caustici — I Carbonati**
I Fosfati alcalini — L'Ammoniaca
Il Cloruro, e l'Ossalato ammonico

Poco lo sciolgono il solfato, lo azotato d'ammonio, lo azotato ed il cloruro potassico. Del resto lo sciolgono ancora valutabilmente i solfati di potassa, e di soda, ed i cloruri magnesico e sodico. Parimente

Lo sciolgono { **L'Acido cloroidrico**
L'Acido azotico
L'Acido solforico } **Concentrati o diluiti**

Parti 100 constano di	*Acido molibdico* . . .	P: 90,744
	Acido fosforico. . . .	» 3,142
	Ossido d'ammonio . .	» 3,570
	Acqua.	» 2,544

Avvertimmo già che l' acido tartarico e le altre materie organiche analoghe, non debbono trovarsi in concomitanza dei fosfati che voglionsi analizzare, avvegnachè esse impediscano del tutto la precipitazione del fosfato molibdo-ammoniacale.

Ancora gli joduri osteggiano la esattezza de' resultati.

Avvertenza

Lo studioso applicherà il procedimento ora descritto in tutti quei casi, nei quali non possa far conto di precipitare convenientemente ed immediatamente l'Acido fosforico in condizione di Fosfato doppio d'ammoniaca e magnesia, ovvero di Sesquifosfato d'urano (1); e quando debba applicarlo come il più sicuro modo di valutare l' acido fosforico, in presenza di molto ossido di ferro e d' allumina, opererà sopra quantità non guari molto maggiori di 1 decigrammo.

Vedi altresì quanto avvertimmo relativamente alla similitudine di reazione che presenterebbe l'acido arsenicico, se per avventura esistesse coi fosfati da analizzarsi:

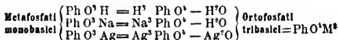
L'Acido metafosforico — I Metafosfati

Caratteri generali e differenziali

L' Acido metafosforico resulta immediatamente dalla soluzione dell' anidride fosforica nell' acqua; e già dicemmo che pel lungo contatto, o per la ebollizione prolungata di questi due corpi, l' acido metafosforico tra-

(1) Per recuperare il reagente molibdico dalla molta soluzione relativamente impiegata, filtrato il liquido acido si raccoglierà dentro un matraccio, e dopo avervi aggiunto dell'ammoniaca tanto che reagisca alcalinamente, vi si affondera del solfidrato d'ammoniaca in leggiero eccesso. La soluzione dopo qualche tempo passa dal verde al giallo rosaastro, avvegnachè il solfuro di molibdeno si è sciolto nel solfidrato. Il precipitato più o meno complesso dei solfuri metallici e degli ossidi idrati del 3° e 4° gruppo cui sopra accennammo, si lava con acqua contenente un poco di solfidrato ammonico, ed al bisogno si analizza secondo i casi. Il liquido filtrato contiene il *Solfuro molibdico*, il quale si precipita per l' aggiunta dell' acido cloroidrico in lieve eccesso, fassi bollire per discacciare il solfido idrico, ed il solfuro di molibdenò si raccoglie e si lava con acqua leggiermente acidula, per prepararne di nuovo il reagente.

sformasi in acido fosforico ordinario, o ortofosforico. Ora, le reazioni che sono proprie dell'uno e dell' altro di questi due acidi, implicano una essenziale differenza di costituzione.



Metafosfati monobasici
$$\left.\begin{array}{l} Ph\,O^3H = H^3\,Ph\,O^4 - H^2O \\ Ph\,O^3Na = Na^3\,Ph\,O^4 - H^2O \\ Ph\,O^3Ag = Ag^3\,Ph\,O^4 - Ag^2O \end{array}\right\}$$
Ortofosfati tribasici $= Ph\,O^4M^3$

L'Acido metafosforico sciolto precipita copiosamente in bianco una soluzione di albumina.

Precipita parimente in bianco la soluzione di cloruro di bario, ed il precipitato con difficoltà si discioglie in un eccesso dall' acido istesso.

L'acido fosforico ordinario precipita in giallo lo azotato d'argento; l'acido metafosforico e i metafosfati, lo precipitano in bianco, ed il precipitato è solubile in un eccesso dell' acido metafosforico.

Carattere ancora differenziale tra i due acidi è questo cioè, che l'acido fosforico ordinario è precipitato dalla soluzione azotica del molibdato d' ammoniaca, mentre che le soluzioni metafosforiche per questo nè precipitano nè si colorano (1).

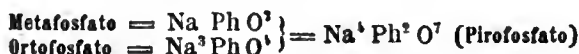
Tutti i metafosfati convertonsi per riscaldamento in fosfati ordinarj, sia che si fondano con un carbonato alcalino, sia che la lor soluzione facciasi più o meno lungamente bollire. Non si valuta quantitativamente l'acido metafosforico (e neppure l'acido pirofosforico), ma sempre si cerca di convertirlo in acido tribasico, o per via secca come accennammo, e cioè fondendo il composto metafosforico con 4 o 6 volte di un miscuglio di carbonato di potassa e di soda; — ovvero trattando il composto assai lungamente a caldo con dell' acido solforico concentrato.

Quando si fa fondere sul carbone il metafosfato di sodio, o l'acido fosforico glaciale, e nella massa fluidificata si immerge un pezzetto di zinco metallico, avviene una riduzione parziale dell'acido, e si vede il fosforo ripristinato ardere con la splendente sua fiamma. *(Veggasi)*.

(1) A meno che alcuna parte dell'acido metafosforico non siasi per influenza dell'acido azotico, convertita parzialmente in acido ortofosforico.

L' Acido pirofosforico

Vedemmo già che una molecola di acido metafosforico, ed una di acido ortofosforico unite insieme, costituiscono l'Acido pirofosforico quadribasico. — Infatti:



$$\left.\begin{array}{l}\textbf{Metafosfato} = Na\ Ph\ O^3 \\ \textbf{Ortofosfato} = Na^3 Ph\ O^4\end{array}\right\} = Na^4 Ph^2 O^7 \ \textbf{(Pirofosfato)}$$

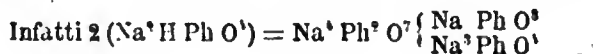
Egli è in un composto di tale natura che si converte per la calcinazione il fosfato doppio di magnesio o di ammonio, che serve alla valutazione dell'acido fosforico, o per converso della magnesia. *(V. precedentemente)*

Lo studioso può praticamente osservare i seguenti fatti a riscontro con soluzioni di un pirofosfato, di un metafosfato, e di un fosfato ordinario.

Acidi	Albumina	Clor: di Bario	Azot: d'Argento
L'Acido ortofosf:	Non precipita	Non precipita	Precip: in giallo
L'Acido metafosf.	Precipita	Precipita	Precip: in bianco
L'Acido pirofosf:	Non precipita	Non precipita	Precip: in bianco

Osservisi che l'Acido fosforico ordinario non determina alcun precipitato nelle soluzioni *neutre* di bario, e neppure d'argento, a meno che non vi si aggiunga alcun poco di una soluzione alcalina. — Così ancora l'acido pirofosforico che non precipita l'albumina, (simile in ciò all'acido fosforico ordinario) e che neppure precipita le soluzioni neutre di bario o d'argento. Quando si aggiunge alcali, ovvero si salifica l'acido, il precipitato argentico $= (Ag^4 Ph^2 O^7)$ è bianco, mentre che il fosfato dell'acido ortofosforico è giallo $= (Ag^3 Ph\ O^4)$.

Del resto, puossi ottenere un metafosfato, e per esempio di sodio, scaldando l'ordinario fosfato sodico $= (Na\ H^2 Ph\ O^4)$ a calor rosso; — ed un pirofosfato, scaldando del pari a rossezza, il fosfato di sodio dibasico $= (Na^2 H\ Ph\ O^4)$



$$\text{Infatti } 2\,(Na^2 H\ Ph\ O^4) = Na^4 Ph^2 O^7 \left\{\begin{array}{l} Na\ \ Ph\ O^3 \\ Na^3 Ph\ O^4\end{array}\right.$$

I pirofosfati insolubili, come i fosfati corrispondenti del pari insolubili, sciolgonsi in un eccesso della soluzione metallica dalla quale sono precipitati; la soluzione pel riscaldamento si intorbida, ma pel raffreddamento, non torna guari ad essere limpida.

L' acido acetico scioglie difficilmente i pirofosfati; l'acido azotico facilissimamente.

L' Acido fosforoso — I Fosfiti

Generalità — ed Esperienze

L'Acido fosforoso si forma per la combustione incompleta del fosforo nell' aria atmosferica. L'anidrido è una polvere bianca di odore agliaceo, che l'acqua facilmente discioglie, producendosi allora il normale Acido fosforoso tribasico = $Ph\,O^3\,H^3$.

Siffatto acido cristallizza con estrema difficoltà. — Il riscaldamento lo risolve:



$$4(Ph\,O^3\,H^3) \begin{cases} \text{In Acido fosforico ordinario} = 3(Ph\,O^4\,H^3) \\ \text{In Idrogeno fosforato . . .} = Ph\,H^3 \end{cases}$$

I fosfiti alcalini sono solubili nell' acqua; gli altri difficilmente si sciolgono.

Tutti i fosfiti convertonsi per la influenza dell' acido azotico o del cloro in fosfati normali.

Le soluzioni dei fosfiti alcalini precipitano in bianco,

Il Cloruro di Bario
Il Cloruro di Calcio } L'Acido acetico scioglie il prec:

Lo Acetato di Piombo } L'Acido acetico non scioglie il prec:

Il precipitato piombico è il sale meno solubile tra i fosfiti. — I sali magnesici, e le soluzioni fosfitiche diluite, non producono precipitato.

L' acido solforoso converte rapidamente in fosforico l'acido fosforoso, ed i fosfiti, svolgendosi dell' idrogeno solforato. — Infatti:



$$3\,(Ph\,O^3\,H^3) + SO^3\,H^2 = 3\,(Ph\,O^4\,H^3) + H^2\,S$$

E può avvenire ancora che dello zolfo veggasi precipitato, se l'acido solforoso ecceda rispetto al solfido idrico che si produce.

Qualunque traccia d' arsenico sia contenuta nell'acido fosforoso, per la reazione suddetta precipiterassi in trisolfuro insolubile. — Dato che un liquido contenga dell' acido arsenicico, può facilmente essere ridotto in arsenioso, dall'acido fosforoso : e per fusione ignea in un tubo, può anco vedersi l'arsenico ripristinato in anello metallico.

Veramente l' acido fosforoso è un riduttore di molta energia, ripristinando dalle respettive soluzioni saline in stato metallico l' oro, l' argento e il mercurio. *(Veggasi).* Tali effetti sono grandemente agevolati per una previa saturazione dell' acido con l' ammoniaca. Nella soluzione del bicloruro mercurico (sublimato) l'acido fosforoso o il fosfito d'ammonio, determina in principio la precipitazione del sotto-cloruro o calomelano; ma se l'acido fosforoso relativamente ecceda, ed il misto si scaldi, il mercurio metallico separerassi visibilmente.

L' Acido ipofosforoso si forma quando del fosforo è

L'Acido ipofosforoso — Gli Ipofosfiti

fatto bollire con soluzioni d'alcali caustici, o di terre alcaline. *(Soda, Potassa, Barite, Calce, etc:).*

L'acido libero ottenuto decomponendo misuratamente lo iposolfito di bario con l' acido solforico, è un liquido siropposo molto simile al precitato acido fosforoso. Pel riscaldamento si risolve in acido fosforico ed idrogeno fosforato.



$$2(PhO^2H^3 = PhO^4H^3 + PhH^3)$$

Tutti gli ipofosfiti si sciolgono assai bene nell' acqua; e quanto è del loro potere riducente si osserva che esso è maggiore assai di quello dell' acido fosforoso. — Infatti anco senza riscaldamento il precipitato bianco che l'acido ipofosforoso, o gl' ipofosfiti producono nella soluzione dello azotato d' argento, rapidamente si volge al bruno.

Non sono precipitate dall'acido ipofosforoso le soluzioni dello acetato di piombo, nè quelle di calce, nè l' acqua baritica.

Quando la soluzione di un sale di rame si tratta a freddo con l' acido ipofosforoso, se ne separa un preci-

pitato di sotto-idruro di rame = (Cu^2H) di color giallo rossastro, che pel riscaldamento presto si risolve in idrogeno libero e rame metallico (1).

Tutti gli ipofosfiti sono per riscaldamento risoluti in pirofosfati, ovvero in fosfati acidi residuali, mentre che svolgesi dello idrogeno fosforato.

Avvertenza

Nessuno di questi composti fosforosi od ipofosforosi forma subbietto di valutazioni quantitative; ma sono prodotti di successiva formazione, che non è raro di dovere constatare in via qualitativa nelle ricerche tossicologiche, e di queste già precedentemente dicemmo.

GLI ALOGENI.

Proprietà generali

Compongono questa famiglia il cloro, il bromo, lo jodio, il fluoro, ed il cianogeno. — Questi corpi posseggono a comune la proprietà:

1° - Di combinarsi all'idrogeno, atomo per atomo, o volume di gas per volume di gas, senza che il composto che ne resulta subisca condensazione. — Nessun altro corpo semplice divide con gli alogeni tal proprietà.

2° - I derivati della combinazione con l'idrogeno sono tutti acidi, e si rassomigliano chimicamente tutti in estesissimo modo. — Sono vaporosi, condensabili, fumanti, solubili grandemente nell'acqua, ed offerenti somigliantissime proprietà.

3° - I cloruri, fluoruri, bromuri, ed joduri analoghi, vuoi anidri, od idrati, sono nella grandissima maggioranza dei casi, isomorfi.

Finalmente, notabile è il rapporto che passa tra i respettivi pesi atomici di questi elementi. — Infatti:

Pesi atomici	*Cloro* . . 35,5 *Bromo*. . 80,0 *Jodio*. . . 127,0	= 242,5	**Media** = 80,8 × 3 = 242,5 **Med: differ:** 44	

(1) Questa reazione vale a far distinguere caratteristicamente l'acido ipofosforo dal fosforoso.

Il peso atomico del fluoro è = 19, che raddoppiato diviene = 38, non molto diverso dal peso atomico del cloro.

RADICALE CLORO — E COMPOSTI

Peso atomico. . . . = 35,50 — Molecolare. . = 71,00
Densità dell'Aria = 1 = 2,448 — Litri 1 Gas = 3,170 Grammi
(A zero temperatura, e 0,76 di Pressione barometrica)

Principali composti

Idrogenati		Metallici	
—		—	
Acido cloroidrico.	= H Ch	K Ch	— Clorurl monometallici
Acido ipocloroso.	= H Ch O	K Ch O	— Ipocloriti
Acido cloroso . .	= H Ch O^2	K Ch O^2	— Cloriti
Acido clorico . .	= H Ch O^3	K Ch O^3	— Clorati
Acido perclorico.	= H Ch O^4	K Ch O^4	— Perclorati

Del Cloro gas

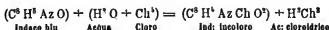
Caratteri. — Colore giallo-verdastro, — odore soffocantissimo, irritante fino alla tosse con mitto cruento.— Peso 2,44: vi si accendono il rame, l'arsenico, l'antimonio, divisissimi, e v'arde il fosforo di pallida luce. — Misto ad un volume eguale d'idrogeno, immantinente detona con rottura pericolosa dei recipienti, se lo percuota un raggio solare diretto, o vi si immerga una spugna di platino, o un lume acceso. È sommamente discolorante. *(Veggasi a contatto con la tintura di laccamuffa, con lo inchiostro etc.).*

L'acqua a + 10 gradi ne scioglie un massimo = a 275 volumi per 100. — Il gas è di per se stesso coercibile in un liquido di colore giallo intenso, mobile assai, volatilissimo, ed estremamente espansibile.

La soluzione del cloro ha colore giallognolo. — Il riscaldamento ne elimina pressochè tutto il cloro. — Tal soluzione presenta i seguenti caratteri chimici, che lo studioso potrà proporsi di verificare.

Esperienze

a - Essa discolora potentemente la soluzione dell'indaco



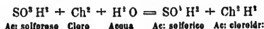
$$(C^8 H^5 Az O) + (H^2 O + Ch^4) = (C^8 H^4 Az Ch O^2) + H^3 Ch^3$$

Indaco blu — Acqua — Cloro — Ind: incoloro — Ac: cloroidrico

b - Decompone immantinente gli joduri secchi, o disciolti, liberandone atomo contro atomo lo jodio. — Ulteriormente il cloro discioglie lo jodio, ovvero vi si combina ingenerando un cloruro, che è scolorito. *(V. Jodio).*

c - Versata dentro un recipiente che contenga del solfido idrico, di subito lo decompone con precipitazione del zolfo, manifestissima. — Similmente decompone le soluzioni solfidriche, o dei solfidrati.

e - Converte l'acido solforoso disciolto, o i solfiti, respettivamente in acido solforico, o in solfati.



$$SO^3 H^2 + Ch^2 + H^2 O = SO^4 H^2 + Ch^2 H^2$$

Ac: solforoso — Cloro — Acqua — Ac: solforico — Ac: cloroidr:

Data pertanto una soluzione d'acido solforoso, o di un solfito, scevra onninamente d'acido solforico, o di solfati, se vi si affonda un poco di soluzione di cloruro di bario, otterrassi un precipitato bianco, peraltro solubile nell'acido cloroidrico. — Ora, se nell'una o nell'altra delle prenominate soluzioni, previamente si aggiunga un poco di cloro, vogli gassoso, o disciolto, e quindi il cloruro di bario, bene otterrassi un precipitato ma non più solubile nell'acido cloroidrico, avvegnachè siasi formato dell'acido solforico (e del solfato baritico) in virtù della summentovata reazione.

Questo fenomeno è spesso utilizzato per varie determinazioni di analisi volumetrica.

Del resto, l'acqua di cloro precipita in bianco la soluzione dello acetato di piombo, fornendo un misto di cloruro, e biossido piombico.

Con lo azotato d'argento precipita il metallo in cloruro e clorato. — Veggasi alla prova il fatto seguente:

Affusa una certa quantità di azotato d'argento in un poco d'acqua di cloro, otterrassi il metallo precipitato in cloruro, e presumibilmente si riterrà che tutto il cloro

sia per tal modo separato dall' acqua. — **Distratto** per filtrazione il cloruro argentico, l'acqua che **passa** ha potere discolorante. — Questo fenomeno dipende da ciò, che l' acqua di cloro sempre contiene dell' acido cloroidrico (precipitabile dalla soluzione argentica) e dell' acido ipocloroso, (non precipitabile)



$$Cl^2 + H^2O = ClH + ClOH$$ *(Acido ipocloroso)*

Laonde, non puossi precipitare la totalità del cloro dalla sua soluzione acquosa, mediante lo azotato d' argento. — Il secondo fatto che similmente osta, trattandosi della soluzione del cloro, è la formazione del clorato d' argento, in seguito alla reazione.



$$\underset{\text{Cloro}}{Cl^6} + \underset{\text{Oss. d'argento}}{3(Ag^2O)} = \underset{\text{Cloruro}}{Cl^5Ag^5} + \underset{\text{Clorato}}{ChAgO^3} \Big\} \text{ Solubile}$$

f - Puossi acquistare certezza della presenza in un dato liquido, della più piccola quantità di cloro libero, aggiungendovi un miscuglio già disposto per l'uso, di solfato ferroso, e di solfocianuro potassico. Qualunque quantità di cloro libero sia nel liquido, ridurrà in sale di sesquiossido, o ferrico, una proporzionale quantità di sale ferroso, e conseguentemente il misto di subito colorirassi in rosso sanguigno, più o meno intenso.

g - Ancora avrassi contezza della esistenza del cloro libero in un liquido, se questo si tingerà d'azzurro per l' aggiunta che vi si faccia di un poco di soluzione mista di joduro potassico, e d' amido. *(Joduro d'amido).*

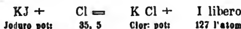
Il mercurio metallico agitato con una soluzione di cloro, assorbe l' alogeno, convertendosi in cloruro mercurioso. *(Veggasi).*

Esercizio Volumetrico

Può lo studioso proporsi il seguente quesito:

« *Determinare quantitativamente il Cloro* **libero**, *in una soluzione acquosa di Cloro.* »

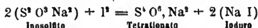
Il procedimento si fonda sopra le reazioni seguenti, espresse per formule:



$$\underset{\text{Joduro pot:}}{KJ} + \underset{35,\,5}{Cl} = \underset{\text{Clor: pot:}}{KCl} + \underset{127\text{ l'atom}}{I \text{ libero}}$$

Laonde p. 127 di jodio posto in libertà per lo effetto del cloro libero, equivalgono, o rappresentano p. 35, 5 di cloro. Ciò premesso, egli è chiaro che la questione analitica si riduce a conoscere la quantità dello jodio, che la incognita proporzione del cloro, ha posto in libertà nella soluzione dello joduro potassico.

Per valutare questa quantità dello jodio, hassi ricorso allo Iposolfito di soda, in soluzione decinormale.



$$2(S^2O^3Na^2) + I^2 = S^4O^6,Na^2 + 2(Na\,I)$$

Iposolfito — Tetrationato — Ioduro

La molecola dello Iposolfito cristallizzato è = 248. E poichè si ha dalla equazione, che 2 molecole di Iposolfito equivalgono a 2 atomi di jodio, così:

P: 248 *di Iposolfito, equivalgono a* P: 127 *Jodio*
e 24,8 . . . *(Grammi)* . . . 12,7 *Jodio*

Conseguentemente, la soluzione normale dello Iposolfito è preparata nella proporzione di Grammi 24,8 per litro. *(Vedi Soluzione decinorm: pag.* 536*)*.

1 Cent: cub: di soluz: rappres: { *Jodio* *Gram:* 0,0127,0 / *Cloro* » 0,0035,5

Pratica della esperienza

1 - In una soluzione di joduro potassico, relativamente eccedente alla presunta quantità del cloro, si aggiunga un volume determinato della soluzione clorifera (p: es: 5, o 10 cent: cub:)

2 - Nella resultante soluzione più o meno colorita dall'jodio libero, si affonda mediante un beccuccio graduato a centim: cub: la soluzione dello Iposolfito, aggiungendo e agitando via via, fintantochè il liquido resulti discolorato — Ora, il numero dei centim: cub: di soluzione iposolfitica necessarj allo effetto, ci danno la quantità in grammi dello jodio: e questo atomicamente il cloro.

L'Acido Ipocloroso — e gli Ipocloriti.

Generalità

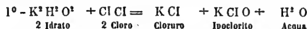
Puo dirsi che mai non occorra di dover valutare l'acido Ipocloroso libero = (H O Ch).

Diluito quest'acido è incoloro; in soluzione concentrata ha color giallo. — In ambo i casi, peculiare sua proprietà è quella di scolorire le tinture vegetabili — (*Indaco, Laccamuffa etc.*)

Gli Ipocloriti.

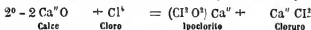
Ottengonsi per neutralizzazione diretta dell'acido ipocloroso con gli idrati degli ossidi, come di sodio, potassio, calcio, bario ecc.

Gli ipocloriti commerciali, come materie discoloranti o disinfettanti, si preparano facendo passare il gas cloro in corrente nelle soluzioni degli idrati, o dei carbonati alcalini, ovvero facendolo agire sugli idrati terrosi, per es: quello di calce. — In questi casi dassi luogo alle reazioni seguenti, cioè:



$$1^{\circ} - K^2H^2O^2 + Cl\,Cl = K\,Cl + K\,Cl\,O + H^2\,O$$

2 Idrato — 2 Cloro — Cloruro — Ipoclorito — Acqua



$$2^{\circ} - 2\,Ca''O + Cl^4 = (Cl^2O^2)\,Ca'' + Ca''\,Cl^2$$

Calce — Cloro — Ipoclorito — Cloruro

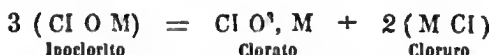


$$3^{\circ} - 2(Ca\,H^2O^2) + Cl^4 = Ca''Cl^2O^2 + Ca''Cl^2 + 2(H^2O)$$

Idrato — Cloro — Ipoclorito — Cloruro — Acqua

Gli ipocloriti del commercio conseguentemente non sono che miscugli di cloruri, e di ipocloriti. (*Ma vedi peraltro a Ipoclorito di calce*).

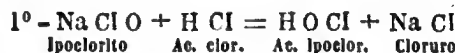
Gli ipocloriti sono per lo più solubili. — All' aria (influente l'acido carbonico) si decompongono sviluppando ossigeno, e residuandosi in cloruri, e clorati. — Tale trasformazione procede rapida per la ebollizione, secondo si nota a mo' d'esempio:



$$3\,(Cl\,O\,M) = Cl\,O^3,M + 2\,(M\,Cl)$$

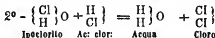
Ipoclorito — Clorato — Cloruro

Gli acidi immantinente li decompongono con svolgimento d'acido ipocloroso, il quale subisce poi la influenza decomponente dell'acido aggiunto, dando del cloro. — Per esempio:



$$1^{\circ} - Na\,Cl\,O + H\,Cl = H\,O\,Cl + Na\,Cl$$

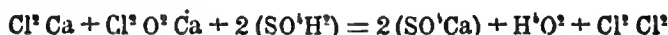
Ipoclorito — Ac. clor. — Ac. ipoclor. — Cloruro



$$2^{\circ} - \left\{\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}$$

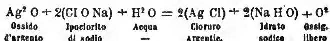
Ipoclorito — Ac: clor: — Acqua — Cloro

Se come corpo decomponente adoprasi l'acido solforico, formasi un solfato, e si libera dell'acido ipocloroso; — se non che impiegando un eccesso dell'acido, questo reàgisce sopra il cloruro alcalino o terroso, formasi dell'acido cloroidrico, il quale a sua volta reagendo sull'acido ipocloroso produce dell'acqua, e del cloro libero, come vedemmo.



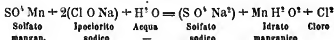
$$Cl^2 Ca + Cl^2 O^2 Ca + 2 (SO^4H^2) = 2 (SO^4Ca) + H^4O^2 + Cl^2 Cl^2$$

Le reazioni degli ipocloriti sugli ossidi, e sui sali sono quelle stesse dell'acido ipocloroso, e possono esemplificarsi nei casi seguenti:



$$Ag^2 O + 2(Cl\,O\,Na) + H^2 O = 2(Ag\,Cl) + 2(Na\,H\,O) + O^2$$

Ossido d'argento	Ipoclorito di sodio	Acqua —	Cloruro Argentic.	Idrato sodico	Ossig. libero



$$SO^4 Mn + 2(Cl\,O\,Na) + H^2 O = (S\,O^4\,Na^2) + Mn\,H^2\,O^2 + Cl^2$$

Solfato mangan.	Ipoclorito sodico	Acqua —	Solfato sodico	Idrato manganico	Cloro

Pertanto, quando si versa una soluzione di ipoclorito in una soluzione di un sale manganoso, il misto gradatamente nereggia pel biossido di manganese che si precipita sparsamente del liquido.

Simile effetto si vede operarsi dagli ipocloriti nelle soluzioni dei sali di piombo, inquantochè precipitasi dapprima del cloruro, e successivamente del biossido piombico. — Otterrassi per simili mistioni mediante,

I Sali d'argento, precipitato il Cloruro. . $= Ag\,Cl$
I Sali mercuriosi, precipitato del Calomelano $= Hg^2\,Cl^2$

Esperienze

Puossi aver contezza della natura mista di un cloruro, e di un ipoclorito:

1° - Pel potere discolorante di questo, non posseduto da niun cloruro.

2 - Per la facile eliminazione di tutto il cloro di un ipoclorito qualunque, per influenza dell'acido solforico diluito — Scaldisi alquanto il misto, tanto che il cloro si

dissipi, e nella soluzione filtrata, (ove occorra), riscontrerassi mediante lo azotato d'argento l'acido cloroidrico libero, resultante dal cloruro scomposto.

Veggasi dallo studioso, il seguente fatto:

Data una soluzione d'acido arsenioso nell'acido cloroidrico, e che sia colorita da un poco di indaco sciolto, se ad essa aggiungasi a grado a grado una soluzione di ipoclorito, (che di per se stesso discolora l'indaco rapidamente) non avverrà il consueto discoloramento, fintantochè saravvi traccia d'acido arsenioso nel misto. — Quest'acido infatti è convertito dal cloro in acido arsenicico, e quindi il cloro implicitamente posto in libertà dall'acido cloroidrico, non reagisce discolorando, finchè havvi da compiere proporzionatamente la trasformazione sovraccennata.

Sopra questo fenomeno è fondato il processo clorometrico che andiamo esponendo.

Clorometria

Importa spesso assaissimo di conoscere il valore discolorante dello Ipoclorito di calce, che esibisce il commercio per bisogni delle arti.

Il commerciale ipoclorito è composto (1)

di	*Ipoclorito*	$= Ca\,Cl^2\,O^2$	*Cloro*	P: 27 12	100
	Cloruro calcico	$= Ca\,Cl^2$	*Calce in Ipocl:*	21.84	
	Idrato di calce	$= Ca\,H^2\,O^2$	*Calce idrato*	27.98	
			Acqua ecc.	23.06	

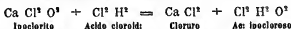
Un prodotto preparato in condizioni veramente normali, forniva:

Cloro attivo	P: 38,5	— 39,0
Cloro inattivo	» 0,2	— 0,0
Calce	» 45,6	— 46,2
Acqua	» 14,7	— 14,8

E per formula $= (Ca'')^3\,H^6\,O^6\,Cl^4)$

(1) Studj recenti fanno ritenere che lo ipoclorito del commercio abbia una composizione diversa da quella che generalmente gli si attribuisce = ($Ca\,Cl^2\,O$). L'acqua fa parte integrale della sua costituzione, per modo che anidro non puossi il precitato sale ottenere.

Comunque ci piaccia di interpretare la composizione teorica di questo sale complesso, le applicazioni sue come mezzo discolorante ne accrescono il valore proporzionatamente allo ipoclorito che esso contiene, ovvero al cloro che può fornire, e non altrimenti. — L'agente che ne determina la scomposizione industriale, è l'acido carbonico dell'aria atmosferica o l'acido cloroidrico. — Infatti



$$Ca\,Cl^2\,O^2 + Cl^2\,H^2 = Ca\,Cl^2 + Cl^2\,H^2\,O^2$$

Ipoclorito — Acido cloroid: — Cloruro — Ac: ipocloroso

E successivamente, per l'azione dell'acido cloroidrico sull'acido ipocloroso, se ne libera il cloro del tutto

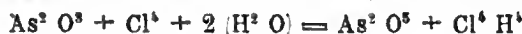


$$Cl\,H\,O + H\,Cl = H^2\,O + Cl\,Cl$$

Ac: ipocloroso — Acido — Acqua — Cloro libero

Del resto, il saggio clorometrico è fondato sopra una reazione analoga a quella per la quale l'acido solforoso (*Vedi*) in presenza della barite, tosto si trasmuta in acido solforico, sopravvenendo nel liquido solforoso, del cloro.

Nel saggio clorometrico è invece l'acido arsenioso che si trasmuta in virtù del cloro in acido arsenicico, mediante la scomposizione di 2 molecole d'acqua. — Infatti



$$As^2\,O^3 + Cl^4 + 2\,(H^2\,O) = As^2\,O^5 + Cl^4\,H^4$$

Formasi adunque acido cloroidrico il quale è *privo affatto di virtù scolorante.* — Ora, se nel liquido arsenioso esista disciolto per es: dell'indaco tanto da rendere il liquido sensibilmente azzurrognolo, il suo colore non cangerà pel sopravvenire di cloro libero, avvegnachè esso immantinente si trasmuti in acido cloroidrico come dicemmo. Persisterà dunque la tinta nel liquido misto, ma fino al punto peraltro, in cui, l'ultima traccia dell'acido arsenioso sia esaurita. Allora, ogni vestigio di cloro sopravveniente, eserciterà il suo potere distruttivo sulla tintura dell'indaco, ed il liquore misto di subito diverrà scolorito. — L'acido arsenioso ed il cloro essendo tra loro proporzionali in modo assoluto, come si vede, può l'uno essere misura quantitativa dell'altro. — Infatti

$$As^2\,O^3 = \left\{ \begin{array}{l} \text{Arsenico} = 75, \times 2 = 150 \\ \text{Ossigeno} = 16, \times 3 = 48 \end{array} \right\} = 198$$

$$Cl^4 = \text{Cloro} = 35{,}5 \times 4 = 142 \;.\;.\; 142$$

Su questi dati si fonda la preparazione del *liquore normale clorometrico*. — Infatti P: 198 d'acido arsenioso, equivalgono a P: 142 di cloro; ed alla inversa

come	Cloro	142 :	Acido arsenioso	198	Grammi
	Cloro	10 :	Acido arsenioso	14	

Soluzione Arsenicale clorometrica

P: *Acido arsenioso*	*Grammi*	14
Potassa caustica sciolta	*q: b:*	
Acqua distillata	*Litri*	1

L'acido arsenioso polverizzato, commisto a poca acqua dentro un matraccio, ridurrassi con q: b: di potassa in arsenito solubile, e la soluzione ottenuta, limpida, si diluirà fino al volume esatto di un litro.

Centim: cub: 1 = *Acido arsenioso.*	*Gram:*	0,014
Vuole di . . . *Cloro.* . . .	»	0,010

Il saggio si conduce nella seguente maniera

1° - Prendesi	*Ipoclorito*	*Grammi*	5,00
	Acqua still:	*Cent: cub:*	100.

e stempransi bene insieme. — D' altra parte

2° - Prendesi	*Soluzione arseniosa.*	*Cent: cub:*	50
	Acido cloroidrico . .	*q: basta*	
	Soluz: d' indaco. . .	*q: basta*	

a rendere acido, e sufficientemente colorito il misto. — In tal soluzione arseniosa si affonda a poco poco mediante una pipetta, o beccuccio graduato per centim: cub: la soluzione dello ipoclorito, fintantochè il colore incomincia a sparire; a tal punto procederassi cautamente al compimento della valutazione, tanto che il misto apparisca tutto ad un punto discolorato.

E poichè, operammo sopra 50 cent: cub: della soluzione arseniosa, così la corrispondente quantità dell'acido reagente è = 14 diviso per 2 = 7 = 5 di Cloro.

Ora, poichè 1 cent: cub: di soluzione arseniosa, esige per convertirsi in acido arsenicico Gram: 0,010 di cloro, ossia $^1/_{10}$, dato che per ipotesi nel proposto saggio clorometrico, sieno occorsi allo effetto sopradescritto 45

cent: cub: della soluzione ipoclorosa, lo ipoclorito proposto conterrebbe effettivamente 22,2 per 100 di cloro. — Inquantochè:

100	cent: cub:	Soluz: arseniosa. .	=	14 Acido arsenioso
50	» »	Soluz: arseniosa. .	=	7 Acido arsenioso
14	Grammi	Acido arsenioso. .	=	10 Cloro
7	»	Acido arsenioso. .	=	5 Cloro

Il saggio instituissi effettivamente sopra 50 cent: cub: della soluzione arseniosa equivalente ad $^1/_{10}$ di cloro, ossia a 5; e poichè dei 100 cent: cub: della soluzione di ipoclorito se ne presero solamente 50, e ne occorsero 45 allo effetto si pone la proporzione:

$$50 : 5 : : 45 : x = 22,5 \text{ per } 100$$

Processo di Gay Lussac modificato

Operando nel modo sopradescritto, e cioè facendo agire sopra una quantità determinata e costante d'acido arsenioso, le soluzioni dello ipoclorito (o del cloro), è chiaro che la ricchezza clorosa del prodotto esaminato, deve essere in ragione inversa della quantità che di cosiffatte soluzioni clorifere avremo dovuto impiegare per conseguire il discoloramento dell'indaco. — Possiamo comporre i materiali della esperienza per modo, che 1 volume della soluzione arseniosa, corrisponda esattamente ad 1 volume eguale di cloro gas; volume traducibile in peso.

1 Litro di Cloro pesa Grammi 1,293 × 2.44 = *Gr:* 3,17

La soluzione normale dell' acido arsenioso (per litro) dovrà dunque contenere il peso di questo acido, che è dato dalla equazione:

$$\frac{x}{3,17} = \frac{198}{142} \Big\} \text{ da cui hassi } x = \textit{Gram: } 4,439$$

La soluzione normale equivalente volume per volume al Cloro gas, otterrassi mediante:

Acido arsenioso puro. . .	*Grammi*	4,439
Acido cloroidrico puro . .	*Cent: cub:*	150
Acqua stillata	»	150

Scaldasi lievemente il miscuglio, e quando è limpido per soluzione, si versa dentro un matraccio segnato alla esatta capacità di 1 litro, e tal volume si compie aggiungendovi acqua stillata.

Qualunque volume di tal soluzione si prenda, esigerà sempre alla sua trasformazione arsenicica un volume eguale di cloro.

L'esperienza ha provato che 10 Grammi di ipoclorito di calce normale, sciolti in un volume d'acqua = 1 litro, forniscono un liquido il potere discolorante ed ossidante del quale, corrisponde vicinissimamente a quello di un eguale volume di cloro gas. — Laonde se 10 grammi di ipoclorito equivalgono ad 1 litro di cloro gas, 1 chilogr: di tale cloruro equivarrà a 100 litri di cloro. — Siffatto cloruro ha dunque il titolo commerciale = 100. — Ora, se sperimentando similmente con un altro cloruro trovasi che d'esso occorrono per conseguire il discoloramento dell'indaco, non più 10 cent: cub: ma 20, ne inferiremo che il suo titolo commerciale, o il cloro che può fornire è = 50 per 100, avvegnachè sia stato necessario adoperarne una doppia quantità di quella normale, a conseguire il medesimo effetto,

$$\text{Infatti: } \frac{x}{100} = \frac{10}{20} \text{ da cui } x = 50$$

e se per ipotesi fossero occorsi 9 cent: cubici il titolo sarebbe dato da

$$\frac{x}{100} = \frac{10}{9} \text{ da cui } x = 111$$

Ora è da avvertire, che il primo contatto del liquore acido arsenicale, *(Liquore di prova)* con la soluzione dello ipoclorito, determina lo svolgimento di alquanto cloro il quale andrebbe senza effetto disperso, per cui fallirebbe la prova. — Laonde fa di mestieri praticare alla inversa, cioè affondere a poco a poco la soluzione dello ipoclorito, sopra il liquore normale. — Nel primo caso, ove la esperienza non patisse il mentovato difetto, il titolo dello ipoclorito sarebbe fornito direttamente dai gradi del liquore arsenioso sovra esso versato. — Nel secondo, che

è pratica indispensabile, il titolo dello ipoclorito sta come già dicemmo in una inversa ragione. Infatti, tanta più soluzione di ipoclorito dovremo versare sopra il liquore arsenifero tinto in azzurro, quanto meno il sale discolorante sarà ricco di cloro. — Se fu di mestieri versare 50 p: di ipoclorito sopra la soluzione arseniosa, il titolo del sale sarà:

$= 100 \times {}^{100}/_{50} = 200$.— Se abbisogneranno 200, il titolo sarà

$= 100 \times {}^{100}/_{200} = 50$ e via discorrendo.

Dobbiamo a Gay-Lussac la tavola seguente, mediante la quale la noja di questi calcoli è risparmiata.

Ma fa d'uopo qui ricordare, che il saggio cadendo ordinariamente sopra 10 grammi di cloruro di calce, ed i gradi del clorometro esprimendo altrettanti centesimi di litro di cloro secco, ove si ottengano per es: in un saggio, gradi 95, essi esprimeranno a volume di cloro, litri 0,95 pei 10 grammi del cloruro impiegati. — Esprimeranno litri 9,5 per 100 grammi, 95 litri per 1 kilogrammo di ipoclorito (1). Laonde volendo significare a peso, il cloro contenuto in un kilogrammo di ipoclorito, questo otterrassi moltiplicando grammi 3,17 che è il peso di un litro di cloro secco, pel numero dei litri trovati al clorometro.— Se per es: il titolo dello ipoclorito fosse 108, il kilogr: dello ipoclorito rappresenterebbe tanto cloro in grammi, quanto si ottiene dalla proporzione seguente cioè: $3{,}17 \times 108 = 342$ grammi di cloro.

Ecco la tavola di cui sopra accennammo.

(1) Questi volumi di cloro sono valutati a 0 temp: e a 76 di pressione barometrica.

Tavola Clorometrica.

Clorur: impiegato	Titolo corrispond:	Clorur: impiegato	Titolo corrispond:	Clorur: impiegato	Titolo corrispond:	Clorur: impiegato	Titolo corrispond:	Clorur: impiegato	Titolo corrispond:	Clorur: impiegato	Titolo corrispond:
10°	1000	50°	200	90°	111	130°	76.9	170°	58.8	210°	47.6
11	909	51	196	91	110	131	76.3	171	58.5	211	47.4
12	833	52	192	92	109	132	75.7	172	58.1	212	47.1
13	769	53	189	93	107	133	75.2	173	57.8	213	46.9
14	714	54	185	94	106	134	74.6	174	56.5	214	46.7
15	667	55	182	95	105	135	74.1	175	57.1	215	46.5
16	625	56	179	96	104	136	73.5	176	56.8	216	46.3
17	588	57	175	97	103	137	73.0	177	56.5	217	46.1
18	555	58	172	98	102	138	72.5	178	56.2	218	45.9
19	526	59	169	99	101	139	71.9	179	55.9	219	45.7
20	500	60	167	100	100	140	71.4	180	55.5	220	45.5
21	476	61	164	101	99	141	70.9	181	55.3	221	45.2
22	454	62	161	102	98	142	70.4	182	54.9	222	45.0
23	435	63	159	103	97.1	143	69.9	183	54.6	223	44.8
24	417	64	156	104	96.1	144	69.4	184	54.3	224	44.6
25	400	65	154	105	95.2	145	69.0	185	54.1	225	44.4
26	385	66	151	106	94.3	146	68.5	186	53.8	226	44.2
27	370	67	149	107	93.4	147	68.0	187	53.5	227	44.0
28	357	68	147	108	92.6	148	67.6	188	53.2	228	43.8
29	345	69	145	109	91.7	149	67.1	189	52.9	229	43.6
30	333	70	143	110	90.7	150	66.7	190	52.6	230	43.5
31	323	71	141	111	90.1	151	66.2	191	52.4	231	43.3
32	312	72	139	112	89.3	152	65.8	192	52.1	232	43.1
33	303	73	137	113	88.5	153	65.4	193	51.8	233	42.9
34	294	74	135	114	87.7	154	64.9	194	51.5	234	42.7
35	286	75	133	115	86.9	155	64.5	195	51.3	235	42.5
36	278	76	131	116	86.1	156	64.1	196	51.0	236	42.4
37	271	77	130	117	85.5	157	63.7	197	50.8	237	42.2
38	263	78	128	118	84.7	158	63.3	198	50.5	238	42.0
39	256	79	127	119	84.0	159	62.9	199	50.3	239	41.8
40	250	80	125	120	83.3	160	62.5	200	50.0	240	41.7
41	244	81	123	121	82.6	161	62.1	201	49.7	241	41.5
42	238	82	122	122	82.0	162	61.7	202	49.5	242	41.3
43	233	83	120	123	81.3	163	61.4	203	49.3	243	41.1
44	227	84	119	124	80.6	164	61.0	204	49.0	244	41.0
45	222	85	118	125	80.0	165	60.6	205	48.8	245	40.8
46	217	86	116	126	79.4	166	60.2	206	48.5	246	40.6
47	213	87	115	127	78.7	167	59.9	207	48.3	247	40.5
48	208	88	114	128	78.1	168	59.5	208	48.1	248	40.3
49	204	89	112	129	77.5	169	59.1	209	47.8	249	40.2
										250	40.0

Questa tavola, come apparisce, esprime il titolo commerciale di un ipoclorito qualunque, partendosi dai principj superiormente espressi, cioè che la ricchezza dello ipoclorito in cloro è proporzionale al numero delle parti di soluzione arsenifera che furono necessarie a scomporla. — Se lo ipoclorito distrusse 100 misure di liquore normale, il suo titolo commerciale sarà = 100. Sarà 80, se ve ne vollero 80 misure etc.

Gli strumenti usati nei saggj clorometrici sono i seguenti, cioè:

1° - Un grande bicchiere di circa 7 centimetri di diametro, sopra 13 di altezza — a fondo piano;

2° - Una pipetta contenente fino ad un punto contrassegnato della sua lunghezza 10 centimetri cubici d'acqua;

3° - Un cilindro graduato ove dee porsi la soluzione del cloruro di calce sottoposto al saggio — 100 gradi dello strumento debbono esattamente corrispondere a 10 cent: cubici, ovvero alla capacità della pipetta sopradescritta;

4° - Un tubo tagliato a sbieco, contenente fino ad un certo tratto di sua lunghezza bene contrassegnato, 10 centimetri cubici. — Esso è destinato a misurare la dissoluzione arseniosa.

5° - Una pipetta per la dissoluzione arseniosa, destinata a frazionarne delle piccole quantità come di 1, 2 o 4 centimetri cubici. (1).

Pratica del saggio

Costituirassi il campione dello ipoclorito calcareo, con parti tolte simmetricamente dalla massa del sale che vuolsi saggiare, e dallo insieme di tutte queste parti bene commiste toglierassi un peso esatto di 10 grammi, la quale quantità dovrà essere triturata in un mortajo di porcellana o di vetro, con alquanta acqua, che dopo breve riposo decanterassi. — Sul residuo si rinnuoveranno consimili trattamenti, triturando e decantando come la prima

(1) Questi diversi strumenti sono di facile costruzione, salva esattezza. — Trovansi peraltro perfettamente preparati in commercio.

volta, finchè si giudichi esaurito il cloruro di parti solubili o utili. — Il volume di questa dissoluzione porterassi con acqua quanto basti, esattamente ad un litro.— Un vaso di capacità già misurata, e rispondente ad 1 litro, bene sarà opportuno a semplicizzare volta per volta la operazione.

Nel grande bicchiere (N. 1) si verserà una misura di soluzione arseniosa debolmente colorita con l'indaco: questa esatta misura può ottenersi direttamente mercè della pipetta (N. 2) la quale è contrassegnata al punto dei 10 centimetri.

Nel cilindro clorometrico graduato (N. 3) si verserà una misura eguale a 10 centimetri cubici di limpida soluzione d'ipoclorito. — Lo strumento a questo punto indica zero. — Ciò fatto incomincierassi a versare a poco a poco la soluzione dello ipoclorito sopra la soluzione arsenicosa colorita, cui verrà impresso un moto giratorio, onde la reazione si compia di subito sopra tutta la massa. Affievolita, o distrutta la lieve tinta cerulea del misto, questa ravviverassi, mediante alcune goccie di soluzione solforica d'indaco. — A questo punto procederemo cautamente, aggiungendo cioè *goccia a goccia* la soluzione dello ipoclorito, avvegnachè al giusto termine della reazione il colore dell'indaco immantinente dileguisi, sì che il misto pare acqua.

Così praticato il saggio, offre un eccesso di resultanza eguale a circa $^1/_3$ di grado, essendochè, per rendere la neutralizzazione sensibile, abbiamo aggiunto due o tre goccie di soluzione di ipoclorito, oltre quella di cui strettamente era bisogno.

Possiamo dunque, per estremo rigore d'indicazione, dalla cifra espressa sul tubo clorometrico, sottrarre $^1/_3$ di grado, e cercare il titolo dello ipoclorito sulla tavola che diemmo superiormente.

I cloruri di calce commerciali, presentano ordinariamente un titolo variabile in più, ed in meno, tra 110 e 80.

Metodo di Perrot

Secondo i suggerimenti di Perrot, converrebbe operare la conversione dell'acido arsenioso in acido arsenicico,

non in un liquido acido, (come vedemmo) ma sibbene alcalino, valendo all'uopo di riconoscere il momento della completa trasformazione la carta amidata e jodurata.

Infatti, il liquido clorifero ripristina immantinente lo jodio dallo joduro a contatto, e la colorazione dell'amido di subito lo manifesta. — Quindi, versando la soluzione arsenicale in quella dello ipoclorito, e di tempo in tempo saggiando il misto con la carta suddetta, hassi contezza del punto in cui la trasformazione è compiuta.

La carta amido-jodurata — Preparazione

P:	*Fecola di patate. . . .*	*Grammi*	3	1
	Acqua stillata fredda . . .	*Cent: cub:*	250	
	Joduro potassico. . . .	*Grammi*	1	2
	Carbonato di soda cristall:	»	1	

Fassi bollire a soluzione la fecola con l'acqua, sempre agitando, vi si aggiunge poi lo joduro di potassio, e successivamente il carbonato di soda, e tutto essendo disciolto, portasi il volume del liquido a cent: cub: 500. — In siffatto liquido si tuffano delle listerelle di carta da stampa fina e bianca, fannosi asciugare, e si conservano in vaso chiuso ermeticamente.

La soluzione arsenicale — Preparazione

P:	*Acido arsenioso puro . . .*	*Grammi*	4,436
	Carbonato di soda cristall: . .	»	13,000
	Acqua stillata	*Cent: cub:*	600,00

Scaldasi il misto fino alla soluzione perfetta, indi si diluisce tanto da farne 1 litro, con acqua stillata (1).

1 Cent: cub: =	*Acidò arsenioso. .*	*Gram:*	0,004436
	Cloro gas . . .	*C: cub:*	1. *a* 0 *t:* 0,76

Siffatta soluzione debbesi serbare in vasi chiusi ermeticamente.

(1) Sulla base del calcolo, che 3,17763 (peso in Grammi di 1 litro di Cloro gas) corrispondono a 4,436 d'acido arsenioso, necessario alla trasformazione di 1 litro di cloro, in acido cloroidrico.

Pratica del saggio

Si pesano 10 Grammi dello ipoclorito (cloruro di calce) e si triturano finamente con dell'acqua, aggiungendone a poco a poco quanta fà d'uopo a ridurre il volume totale ad 1 litro, soluzione e polvere insieme. — Del resultante liquido, prendonsi immediatamente 50 cent: cub: procurando che il saggio sia uniforme alla massa, cioè che sale insolubile, e soluzione sieno in similissime proporzioni. — Sopra tal liquido ricevuto dentro un bicchiere, fassi cadere a poco a poco la soluzione arsenicale sopradescritta, sempre agitando, e saggiando il misto mediante la carta amidata, la quale vassi sempre di grado in grado discolorando meno sensibilmente, finchè da ultimo più non si mostra sensibile. — Giova operare portando di tempo in tempo una piccola goccia del misto sopra la carta, e non attuffarla. — Il numero dei centimetri cubici della soluzione arseniosa, che furono necessarj a far sì che la carta più non risentisse agli effetti discoloranti del cloro, indica immediatamente il numero dei centimetri cubici di cloro gassoso che lo ipoclorito contiene. — Se a mo' d'esempio ne occorsero 40, ciò significa nettamante che lo ipoclorito saggiato contiene 40 cent: cub: di cloro gas. — Ora, poichè dei 10 Grammi di ipoclorito, il saggio cadeva sopra 50 cent: cub: di soluzione = (0,5 Grammi) egli è evidente che rapportando il resultato a 1000 Grammi di ipoclorito, porrassi la proporzione :

Gr: 0,5 : 40 : : 1000 : 80000 cent: cub: = 80 litri Gas

Tal resultato tradurrebbesi in peso, ritenendo che un litro di gas cloro a 0 temp: e 0,760 press: è = Gr: 3,17763; laonde 80 litri × 3,17763 = Grammi 25,421.

L'Acido cloroidrico — Cloruri

Valutazione del Cloro

Distinguesi l'Acido cloroidrico per questi segni, oltrechè per quelli già precedentemente descritti (1) cioè che :

(1) Vedi tra i reagenti, pag. 309 e seg.

a - Coi perossidi metallici svolge gas cloro;

b - Coi Cromati — Clorati — Ipocloriti, svolge cloro;

c - Con l' Acido azotico parimente svolge gas cloro.

La reazione coi perossidi si simboleggia per es:



$$Mn\,O^2 + 4(H\,Ch) = (Mn\,Ch^2) + 2(H^2O) + Ch^2$$

L' acido cloroidrico puro non imbianca i colori vegetabili.

I Cloruri — Generalità

La maggior parte dei cloruri è incolora. — Alcuni sono liquidi, altri di consistenza butirracea, e senza scomposizione facilmente volatili:

Volatili per es:
- Il Cloruro d'Antimonio — d'Ammonio
- Il Cloruro di Arsenico — di Zinco
- Il Cloruro di Stagno — quei di Mercurio etc:

Altri cloruri sono solidi, fusibili, e difficilmente

Volatilizzabili
- Il Cloruro d' Argento
- Il Cloruro di Piombo — quel di Potassio

Non volatili, ed anco parzialmente decomponibili, i cloruri di calcio, di bario,

Decomponibili
- I Clorurl di Platino — d'Oro
- I Cloruri di Ferro

La maggior parte dei cloruri è solubile nell'acqua.

Sono insolubili
- Il Cloruro di Argento
- Il Cloruro mercurioso

Quasi insolubili sono il sottocloruro di rame, ed i protocloruri d'oro, di platino, ed il cloruro di piombo.

Alcuni a contatto dell' acqua si decompongono mutuamente dando luogo ad un precipitato d'ossicloruro, come a mo' d' esempio:



$$As\,Cl^3 + H^2O = As\,O\,Cl + H^2Cl^2 = 2(H\,Cl)$$



$$Sb\,Cl^3 + H^2O = Sb\,O\,Cl + H^2Cl^2 = 2(H\,Cl)$$

1° - L'Acido cloroidrico libero, o le dissoluzioni dei cloruri, sono mai sempre precipitate dallo azotato d'argento, in cloruro argentico, bianco, grumoso, grave. — Nelle soluzioni diluitissime hassi intorbidamento lattiginoso, ed il precipitato si forma e si separa agevolmente, se il liquido sia acidulato d'acido azotico, e riscaldato. — Il cloruro d'argento suddetto, fassi violetto per azione della luce; gli acidi non lo disciolgono; — facilissimamente lo scioglie l'ammoniaca, da cui novellamente si separa per l'aggiunta di un acido sì che prevalga. — Questa reazione determinata dallo azotato d'argento, è caratteristica, e differenziale tra i cloruri e qualunque altro composto, eccettuati peraltro i bromuri, gli joduri e i cianuri. *(Vedi in appresso).*

2° - Ancora lo azotato mercurioso $= (Hg\ Hg\ Az\ O^3)^2$ precipita in bianco di cloruro mercurioso le soluzioni dei cloruri, ed il precipitato è insolubile nell'acqua, e negli acidi diluiti; solubile nell'acqua di cloro, solubile nell'acqua regia, e nereggia di subito pel contatto dell'ammoniaca.

3° - Similmente precipitano le soluzioni concentrate dei cloruri per influenza dello acetato di piombo, ed il precipitato che si separa nei liquidi bollenti, può essere di minutissimi cristallini bianchi, splendenti, solubili alquanto nell'acqua bollente, e per raffreddamento, cristallizzabili.

4° - Dall'acido solforico non sono decomponibili, o quasi, i cloruri d'argento, di mercurio, e di piombo. — Gli altri cloruri tutti, scaldati con l'acido summentovato svolgono acido cloroidrico in denso vapore, riconoscibilissimo. Per esempio:



$$2(Na\,Cl) + SO^4,H^2 = SO^4\,Na^2 \times 2(Na\,Cl)$$

e similmente gli altri secondo l'atomicità del metallo lor radicale.

5° - Misti a biossido di manganese ed acido solforico emettono tutti del cloro gas, facilmente caratterizzato dal colore, dall'odore, e dal potere discolorante sulla carta di laccamuffa, sulla tintura dell'indaco, etc.

6° - Misti similmente a bicromato potassico, ed acido solforico, i cloruri emettono densi vapori giallo-rossastri *d'Acido clorocromico* = $(Cr\,O^2\,Cl^2) = Cr\,O^2\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right)$; i quali sciolgonsi in giallo nell'acqua ammoniacale, diversi da quelli che similmente si ottengono dai bromuri per questo, che la lor soluzione nell'ammoniaca diluita, è incolora, e la soluzione acquosa rossastra, è dal riscaldamento, discolorata.

7° - Svelasi la natura di cloruri, in quelli che sono insolubili nell'acqua, e nell'acido azotico fondendoli con un poco di carbonato potassico puro, e disciogliendo poi la resultante massa nell'acqua stillata. — Si acidula quindi il liquido misto con acido azotico, e vi si affonde lo azotato d'argento. *(Il resto come dicemmo).*

8° - Al cannello, i cloruri si manifestano nella seguente maniera: — Fassi una perla fusa di sal di fosforo (*sal microcosmico*) ed esponendola alla parte esterna della fiaccola, vi si discioglie del biossido di rame, tanto che la perla diventi opaca; poscia, mentre che è fusa vi si pone a contatto la sostanza che vuolsi esplorare, la quale se sia di cloruro, comunicherà alla fiamma di riduzione un bel colore azzurro-purpureo, fintantochè dura il cloro del cloruro così cimentato.

Determinazioni quantitative del Cloro

Puossi per quantità determinare il Cloro, deducendolo in peso dal Cloruro d'argento, ovvero volumetricamente. Al liquido contenente dell'acido cloroidrico o un cloruro, si aggiunga alcun poco d'acido azotico, indi un lieve eccesso d'azotato d'argento, ed il misto lievemente si scaldi. Se lo azotato argentico fu aggiunto in bastevole quantità, il riscaldamento fa sì che si raccolga benissimo tutto insieme sul fondo del liquido, e questo ben presto si faccia limpido. — Non scalderassi il misto prima che tutto lo azotato d'argento sia stato debitamente versato.

Il cloruro d'argento si può separare dal liquido che talvolta è limpidissimo, per decantazione; e puossi nel vaso istesso in cui venne precipitato, lavare con acqua

stillata e calda, rinnovellata tre e quattro volte. — Finalmente si raccoglie tutto dentro un crogiuolo, o una capsuletta di porcellana previamente pesata, ed in quella si priva dell' acqua limpida che tuttavia per avventura sovrastasse al cloruro, mediante una pipetta, ovvero per imbibizione operata con qualche listarella di carta emporetica. — Indi si asciuga a moderato calore, bene osservando che per projezione la benchè minima quantità non disperdasi, e poi si scalda cautamente sì forte, che a poco a poco completamente si fonda. — Poscia freddata la capsuletta, si pesa, e si valutano dallo accresciuto peso il cloruro ed il cloro.

Quando non sia possibile operare per decantazione, e lavacri similmente operati, raccoglierassi il cloruro sopra di un filtro previamente lavato con acqua acidulata con qualche goccia d' acido azotico; — e sul filtro istesso si laverà con successive quantità d'acqua, acidula sempre in principio, e pura da ultimo. — Il cloruro siffattamente raccolto, ed umido tuttavia, puossi distaccare quasi in totalità dal filtro, trasportando questo sopra un piano assorbente, o sopra carta emporetica a tre, o quattro strati, ed ivi ripiegandolo metà della superficie contro l' altra metà, per guisa che la piccola massa del cloruro trasportata sopra altro cloruro, e contro quello compressa, vi aderisca distaccandosi dalla superficie cartacea. — Così successivamente, di tratto in tratto, puossi ottenere che tutto il cloruro si raccolga in una piccola massa, quasi non rimanendone vestigio aderente al filtro. — Il quale asciugherassi nondimeno a bagno-maria, e si finirà col bruciarlo sul coperchio del crogiuolo, pesato con esso; indi se ne irrorerà la cenere con qualche goccia d' acido azotico, e poi d' acido cloroidrico, i quali dissipati per lieve riscaldamento, e calcinato il residuo, avrassi completamente il peso del cloruro d' argento da valutarsi fuso come fu detto.

Il distacco del cloruro dalle capsulette in cui venne fuso non puossi meglio opportunamente ottenere, se non che, ponendo dentro la capsula istessa un pezzetto di zinco, e sommergendo tutto con acqua acidulata d'acido cloroidrico. — L'idrogeno nascente che investe il cloruro,

lo decompone ripristinando il metallo, senza che il cloruro apparentemente muti di forma, abbenchè assuma aspetto grigio metallico.

($AgCl$) — Proprietà — Composizione

Come precedentemente avvertimmo il cloruro d'argento precipitato si raccoglie con facilità in massa nel liquido da cui separossi, se questo sia acidulo, se lo azotato d'argento sia in lieve eccesso, ed il liquido caldo verso i 60 gradi.

Il Cloruro d'argento, è completamente insolubile nell'acqua.

Sciogliesi, sebbene pochissimo, nell'acido azotico concentrato.

Non si discioglie affatto nell'acido azotico diluito.

Sciogliesi in valutabili quantità nell'acido cloroidrico concentrato, e bollente, e cioè:

P: di Cloruro per { 200 d'Acido cloroidrico puro
600 d'Acido P: 1 — d'Acqua P: 2 }

Siffatta soluzione cloroidrica del cloruro, è decomposta dall'acqua copiosamente aggiunta, tanto che tutto il cloruro si riprecipita.

L'acido solforico concentrato, o diluito non lo discioglie. — Ben lo discioglie l'acido tartarico a caldo più agevolmente, tanto che per raffreddamento la massima parte si separa.

Tutte le soluzioni acquose dei cloruri metallici, vuoi di potassio, di calcio, di sodio, d'ammonio, di zinco, sciolgono in valutabili quantità il cloruro d'argento, se sieno le soluzioni concentrate e bollenti. — La diluizione ed il raffreddamento determinano la completa riprecipitazione del cloruro, tanto che il liquido filtrato non si colorisce minimamente per influenza del solfido idrico.

A caldo ed alcun poco anco a freddo sciolgono del pari il cloruro d'argento, le soluzioni degli azotati alcalini, e terrosi.

Lo decompongono alla temperatura della ebollizione, ed anco alla temperatura ordinaria, sebbene meno effi-

cacemente, le soluzioni degli idrati di potassa, o di soda, con separazione dell'ossido argentico. Non così, o di gran lunga meno, agiscono i carbonati.

Lo sciolgono perfettamente	**L' Ammoniaca liquida** **L' Iposolfido di soda** **Il Cianuro potassico**

Fra questi reagenti, l'ammoniaca della densità di 0,89, scioglie poco più di una tredicesima parte in peso di cloruro d'argento (1 per 12,88).

La luce lo altera, riducendolo dal suo color bianco, in violetto, e progressivamente anco in nero. — Il cloruro d'argento siffattamente alterato, non è più tutto solubile nell'ammoniaca, e quel che resiste, trovasi costituito da sotto-cloruro argentico, e da argento metallico.

L'acqua istessa, calda a + 75, per molto prolungato contatto, ed anco fuor della luce, decompone il cloruro, ed havvi formazione di sensibili quantità d'acido cloroidrico, e d'ossido bruno d'argento.

Le soluzioni dei bromuri, e degli joduri alcalini per lungo contatto, convertono il cloruro d'argento respettivamente in bromuro, ed joduro.

Il riscaldamento ingiallisce il cloruro, e successivamente a + 260 lo fonde, come già dicemmo, in un liquido di color giallo-bruno, trasparente.— Un forte calore (a rosso) può anco volatilizzarlo, senza scomporlo.

Riduconlo, finalmente, a caldo lo idrogeno solo in corrente gassosa, l'idrogeno carbonato, e l'ossido di carbonio. — Non lo riduce il solo carbone. — Perfettamente lo decompongono per fusione i carbonati di calce, di potassa, di soda, e gli alcali caustici, l'argento fondendosi in bottone di metallo purissimo.

È composto di { *Argento* P: 75,26 — 108,0 ; *Cloro* . » 24,74 — 35,5 } Mol: = 143 3

Parti 143,5 di Cloruro d'argento, equivalgono a

Cloruro potassico . P:	74,64	Cloruro magnesico . P:	95,0
Cloruro sodico . . »	58,50	Cloruro zincico . . . »	136,5
Cloruro baritico . . »	208,00	Cloruro piombico . . »	278,0
Cloruro calcico. . . »	111,00	Cloruro stagnoso . . »	189,0
Acido cloroidrico . »	36,50	Acido clorico . . . . »	84,5

Determinazioni volumetriche

Cloro — e Cloruri

Se in una soluzione neutra, o appena appena alcalina contenente del cloro, o un cloruro, si aggiungano 4, o 5 gocce di una soluzione satura di cromato di potassa giallo, e sopra tal soluzione mista, si faccia cadere una soluzione di azotato d'argento goccia a goccia, non produrrassi colore permanente rosso-sanguigno, se non quando la totalità del cloro siasi combinata allo argento, e precipitata con esso. - Allora anco una goccia in eccesso del sale argentico, subitamente determina la precipitazione del cromato rosso, il quale produce una colorazione corrispondente manifestissima.

Similmente, puossi avere contezza della precipitazione precisamente completa del cloro in cloruro d'argento, aggiungendo alla soluzione neutra del cloro o del cloruro proposto, $^{1}/_{10}$ circa a volume di una soluzione satura di fosfato di soda. — Subitochè tutto il cloro è precipitato in cloruro, l'aggiunta di una goccia del sale argentico determina la precipitazione del fosfato giallo d'argento, dal colore manifesto del quale, non dissipabile per l'agitazione del misto, deducesi volumetricamente il cloro.

La soluzione graduata dello azotato d'argento, puossi comporre secondo le indicazioni già date a pag: 544. (Correggi peraltro come appresso, cioè):

Soluzione clorometrica

Azotato d'argento cristallizz:	. *Grammi*	16,99	= 1 Litro
Acqua stillata.	. *Cent: cub.*	1000	

Tal soluzione equivale, o corrisponde per equivalenza ad $^{1}/_{10}$ dell'atomo del cloruro cercato. — Laonde:

1000 Corrispondono a	*Acido cloroidrico* .	*Grammi*	3,646 —	0,364
	Cloro	»	3,546 —	0,354
	Cloruro di sodio .	»	5,846 —	0,584

La soluzione proposta del cloruro da analizzarsi debbe essere neutra; se fosse alcalina si debbe saturare con acido azotico esattamente; se acida con carbonato di

soda. — Aggiungonsi quindi come dicemmo, 3 a 4 gocce di soluzione satura di cromato potassico, e successivamente goccia a goccia la soluzione normale argentica, fino allo effetto della permanente colorazione rossigna.— Valutansi il cloro, o il cloruro secondo le norme quantitative sopraindicate.

Dei Clorurì insolubili, o quasi

La valutazione del cloro dai cloruri insolubili, o quasi, si può conseguire sciogliendo i cloruri proposti nell'acido azotico, se ne sieno suscettibili. — Nel liquido resultante, si affonde poi lo azotato d'argento, con le precauzioni che precedentemente esponemmo.

Se i cloruri non sieno solubili nell'acido azotico, come il cloruro di piombo, quello mercurioso, o quello d'argento, si debbono decomporre, per es: il cloruro di piombo, mantenendolo a contatto di una soluzione bollente di puro bicarbonato di soda, e nel liquido che resulta (in cui tutto il cloro trovasi combinato al metallo alcalino), precipitando l'alogeno con lo azotato d'argento, dopo di averlo neutralizzato ed acidulato eziandio d'acido azotico.

Il cloruro mercurioso, (*calomelano*) si decompone per contatto con una soluzione di potassa o di soda caustica, e nella soluzione acidulata d'acido azotico si precipita il cloro mediante l'azotato d'argento nel modo indicato.— Il cloruro d'argento, ove ne fosse il caso, si decompone fondendolo con carbonato di potassa, o di soda. — Sciolta la resultante massa nell'acqua, si acidula, e se ne precipita il cloro novellamente in cloruro. — E puossi ancora il proposto cloruro mantenere a contatto di un pezzetto di zinco, e dell'acido solforico diluito, fintantochè tutto lo argento veggasi ripristinato. Lavasi quindi, ed hassi il cloro totalmente libero nel liquido acido.

I Cloruri del 4° 5° 6° Gruppo	**Zinco — di Manganese**
	Nikel — di Cobalto — di Ferro
	Mercurio — Mercurico — di Bismuto
	Rame — Cadmio — di Palladio
	Stagno — Antimonio — Arsenico

Possono tutti venir decomposti mediante una corrente di solfido idrico, ovvero mediante il solfidrato ammo-

nico. — Nel liquido filtrato ove è tutto il cloro, si affonde una soluzione di solfato ferrico puro, il quale precipita onninamente lo zolfo; filtrasi diligentemente, e quindi si procede versandovi la soluzione dello azotato d'argento con le precauzioni già esposte. Fa d'uopo non trascurare di vedere se nei solfuri precipitati, alcuna traccia di cloruro non siavi per quella subitanea separazione commista. — In questo caso, completamente si scomporrebbero pel contatto prolungato col solfido idrico, o col solfidrato precipitante.

Clorati e Perclorati.

L'Acido clorico è liquido, incoloro, decomponibilissimo. — Arrossa le tinture vegetabili, ed in appresso le imbianca a mo' del cloro. — Pel riscaldamento si decompone in acido perclorico, ossigeno, e cloro libero. Lo decompongono immediatamente i corpi disossidanti, cioè l'acido idrosolforico, l'acido solforoso, fosforoso, ed eziandio l'acido cloroidrico.

La formula generale dei clorati è $= M\,Ch\,O^3$. — Tutti sono solubili nell'acqua, ed abbenchè cloriferi non sono precipitati dallo azotato d'argento, nè imbiancano le tinture vegetali. — Scomposti pel fuoco i clorati, risolvonsi in

a - **Ossigeno libero — e Cloruri**

b - **Ossigeno misto a Cloro gas,**

residuandosi in ossidi, o in cloruri basici. — Detonano se vengano misti a forte sfregamento o percossi con zolfo, fosforo, carbone o sostanze organiche secche, ovvero eziandio, se toccati con acido solforico concentrato. — Anco sotto l'acqua può avvenire l'accensione del fosforo, se venga toccato con del clorato potassico, e dell'acido solforico fumante. — Il contatto dell'acido solforico ingiallisce immantinente i clorati, e ne svolge un gas giallo-verdastro $= (Cl\,O^2)$ esplosivissimo se per poco se ne innalzi la temperatura, o se vi si immerga un frammento di fosforo.



$$3(Cl\,O^3K) + 2(SO^4, H^2) = 2(SO^4K\,H) + (ClO^4K) + 2(Cl\,O^2) + H^2O$$

L'acido cloroidrico similmente li decompone; formasi un liquido giallo, ed havvi svolgimento di un gas che è pur giallo, e che l'acqua discioglie *(Euclorino)* divenendo un potente mezzo di ossidazione. — Il gas se venga per poco scaldato, pericolosamente esplode.

In via d'analisi differenziale, può essere questione di conoscere se trattisi di un *clorato*, o di un *perclorato*, ovvero di una mistura di entrambi siffatti sali.

Può lo studioso osservare il seguente fatto. — L'acido solforoso riduce l'acido clorico, come dicemmo, ed hassi del cloro libero; mentre non produce effetto sui perclorati. — Ora, se il sale sospetto scaldisi con dell'acido solforoso, e successivamente si tratti il liquido con lo azotato d'argento, formerassi un precipitato misto di cloruro, e solfito, il quale ultimo agevolmente si scioglie nell'acido azotico, mentre il cloruro permane. — Il cloruro argentico deriva dal clorato scomposto; ma se trattisi di un perclorato non otterrassi precipitato se non che di solfito, e questo sarà del tutto solubile nell'acido azotico. — Per questa reazione i perclorati agevolmente si differenziano dai clorati.

Ancora può essere argomento di distinguere i *clorati* dagli *azotati*, coi quali presentano d'altronde parecchi punti di assoluta rassomiglianza. — Se non che, i clorati non danno la colorazione caratteristica che è propria degli azotati, quando sieno trattati con l'acido solforico, ed il solfato ferroso *(vedi)*; nè lasciano per calcinazione come gli azotati, un residuo alcalino.

Cloro nelle Sostanze organiche

Puossi dimostrare, e puossi pur valutare il cloro esistente nelle sostanze organiche, (nella quale sua condizione lo azotato d'argento per lo più non havvi influenza) riscaldandole a rosso con della calce caustica, affatto scevra di cloruri, e lissiviando il residuo con acqua stillata. — Quanto havvi di cloro trovasi nel soluto in condizione di cloruro calcico. — Si acidula con acido azotico, e si precipita successivamente con lo azotato d'argento. — Il peso del cloruro d'argento, dà il peso del cloro esistente nella sostanza organica pesata.

Quando si tratti di avere semplicemente contezza se una data sostanza organica sia clorifera, basta introdurla nella fiamma del gas, perchè questa assuma tosto una colorazione verdastra.

RADICALE BROMO — BROMIFERI

BROMO. — Simb: Br — L'Atomo = 80.

Liquido di colore rosso cupo, pesante 2,96, trasparente in sottile stato, opaco in massa, fetidissimo, irritante gli occhi e la gola tanto da provocare lacrime e tosse: — Discolorante le tinture vegetali (l'indaco, la laccamuffa), a somiglianza del cloro. — Il fosforo pel suo contatto si accende; similmente ardono dentro esso l'arsenico e l'antimonio in polvere. — Cristallizza a — 27; bolle a + 65 e distilla. — L'acqua ne scioglie, si tinge di rosso, ed acquista potere discolorante. — Solubilissimo nell' alcool, nell'etere, nella benzina, nel cloroformio, nel solfuro carbonico.

Se agitisi fortemente l' acqua di bromo con dell'etere dentro di un tubo, l'etere che poi si raccoglie alla superficie, trae seco il bromo disciolto, e l' acqua è discolorata.

Le rimanenti reazioni della soluzione acquosa del bromo sono similissime a quelle dell' acqua di cloro.

(Veggasi in quanto occorra l' azione instantaneamente decomponente del bromo sul solfido idrico gassoso o disciolto, sullo azotato d'argento etc.).

Acido bromoidrico — e Bromuri

Esperienze

L' acido = (H Br) è similissimo all'acido cloroidrico— e similissime sono del pari le respettive soluzioni acquose del gas. — Simili affatto sono del pari, e cloruri, e bromuri corrispondenti alla medesima base. — Se non che; *(veggasi);*

Esperienze

1° - Il precipitato = (Ag Br) indotto dallo azotato d' argento nelle soluzioni dei bromuri, non è bianco, ma giallognolo, insolubile nell'acido azotico diluito come è il cloruro, solubile nell' ammoniaca (e in ciò diverso dallo joduro) peraltro non così facilmente come il cloruro d' argento; solubile nella soluzione di iposolfito sodico, ed in quella del cianuro potassico.

Il precipitato di bromuro d' argento, isolato, e lavato, se dentro un saggiuolo si scaldi con dell' acido cloroidrico concentrato, colorirassi in rossigno, emettendo nel tempo istesso vapori di bromo.

2° - Il sottoazotato di mercurio precipita in sottobromuro mercurioso ($Ag^2 Br^2$) le soluzioni dei bromuri, ed il precipitato è insolubile nell' acido azotico diluito. — Se trattisi con acqua di cloro tal precipitato rapidamente si scioglie, e la soluzione caratteristicamente ingiallisce.

3° - Scaldati con acido azotico i bromuri emettono un vapor rosso cupo, che è di bromo riconoscibilissimo; con l'acido solforico si hanno vapori bromici, insiememente ad acido solforoso, ed acido bromoidrico.

4° - Se un bromuro venga commisto con biossido di manganese, ed acido solforico, ed il misto cautamente si scaldi, avrassene del vapore di bromo, del quale se pur fosse in minimissima quantità, pur si avrebbe la prova, pel color rosso-rancio che prende la carta amidata esposta nello interno del tubo dentro cui si fa la esperienza.

5° - L' acido cloroidrico, e più che altro il cloro decompongono i bromuri, con evoluzione di vapori di bromo. — Lo stesso bromuro d' argento è attaccato dall' acqua di cloro, ed il liquido assume tinta giallastra.—
L' etere col quale il misto venga agitato, separandosi poi dal misto, prende colore giallo-rossastro pel bromo che trae seco disciolto, e fino ad un certo punto puossi avere contezza della quantità del bromo, comparando il colore della soluzione eterea, con quello di una simile soluzione preparata con quantità determinate di bromo.— La potassa immantinente discolora la soluzione eterea

del bromo, formandosi bromuro e bromato potassici. — Ora, se tal soluzione si evapori a secchezza, ed il residuo si tratti con alcool, e nuovamente si riduca a secchezza, e si disciolga in pochissima quantità d'acqua, il nuovo liquido trattato in un piccolo tubo con una goccia o due d'acqua di cloro, e con l'etere, fornirà patenti le prove della presenza del bromo. — Vedi peraltro che prova siffatta non è valevole a differenziare il bromo dallo jodio, se non ti soccorra lo effetto che lo jodio induce sopra la carta o la soluzione dell'amido.

Caratteri differenziali tra cloruri e bromuri, riterrai quelli che sono propri delle reazioni determinate sopra essi dall'acido solforico, e dal cloro di cui dicemmo. — L'acido solforico provoca lo sviluppo dei vapori del bromo; il cloro non decompone i cloruri, ma sibbene, e tostamente i bromuri.

Bromati — Generalità

Decompongonsi tutti pel riscaldamento, e talvolta con evoluzione di vapori di bromo, certo d'ossigeno gas. — Il residuo è un bromuro. — Trattati con acido solforico, abbenchè diluito, i bromati coloransi in rosso (non in giallo come i clorati) e se sien secchi, e l'acido concentrato, forniscono bromo in rossi vapori, ed ossigeno. — L'acido cloroidrico concentrato si colorisce di giallo, ed havvi produzione di cloruro di bromo.

I sali piombici precipitano in bianco i bromati.

I sali mercuriosi precipitano in giallognolo, ed il precipitato è insolubile nell'acido azotico a freddo.

Lo azotato d'argento precipita le soluzioni dei bromati, in bianco (non già i clorati); il precipitato mal si discioglie nell'acqua, difficilmente nell'acido azotico diluito, facilmente nell'ammoniaca. — Siffatto composto agevolmente si differenzia dal cloruro d'argento, per questo, che emette vapori rossi di bromo, quando si scalda con dell'acido cloroidrico.

Bromati e clorati pertanto respettivamente si differonziano, per gli effetti che sopra essi sono determinati dall'acido solforico, e dallo azotato d'argento.

a - I Clorati danno un gas = ($Cl\,O^2$) giallo, verdastro, esplosivo — i bromati per converso ossigeno, e bromo.

b - I Clorati non sono precipitati dallo azotato d'argento; — i bromati lo sono immediatamente come dicemmo.

RADICALE JODIO — E JODIFERI

JODIO. — Simb: $\left.\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right\}$ Molec: = 254 — Atomo = 127

Caratteri — Colore grigio d'acciajo cupo, splendente, pesante 4,94, emanante un vapore che irrita gli occhi e la gola — acre il sapore, e persistente, corrosivo pel contatto prolungato — macchiante in giallo la pelle, la carta etc: volatile, in specie se umido anche alla ordinaria temperatura, fusibile a + 107 — bollente a + 175, e così riducibile in vapori violetti magnifici, riproducenti per raffreddamento lo jodio cristallizzato.

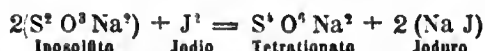
Solventi. — Parti 7000 d'acqua ne sciolgono 1 di jodio. L'alcool e l'etere benissimo lo disciolgono.

Tutte siffatte soluzioni a lungo andare contengono acido jodoidrico.

Benissimo altresì lo sciolgono il cloroformio, la benzina, il solfuro di carbonio. — Il primo e l'ultimo di tali dissolventi coloransi per minime quantità di jodio in rosso ametista. — Agitati siffatti veicoli con liquidi acquosi contenenti proporzioni men che millesime di jodio, separansi da essi coloriti caratteristicamente come dicemmo. — Simili sperimenti costituiscono un modo di investigazione analitica. — Data una soluzione contenente un joduro, se vi si affonda una goccia d'acido azotico, e successivamente si agiti con qualche poco di solfuro di carbonio, questo tostamente colorirassi in rosso più o meno intenso, come avvertimmo.

Caratteristica è la colorazione in violetto vivace, che ottiensi per la mistione di soluzioni tuttochè dilutissime di jodio e d'amido.

Dato che un liquido contenga dell'jodio libero, e vi si affonda una soluzione di iposolfito di sodio, lo jodio che colora il liquido, immantinente dispare. — Questa reazione è utilizzata frequentemente nelle valutazioni quantitative dell'jodio, e come vedemmo anco del cloro:



$$2(S^2O^3Na^2) + J^2 = S^4O^6Na^2 + 2(Na\,J)$$

Iposolfito — Jodio — Tetrationato — Joduro

Sono subitamente decomposti dall' jodio libero, il solfido idrico con precipitazione del zolfo, e formazione d'acido jodoidrico; l' acido solforoso, e l' acqua, con formazione d' acido solforico, ed jodoidrico, reazione simile a quella che già descrivemmo del cloro. *(Vedi).*

L' Acido jodoidrico — e Gli Joduri

Esperienze

Lo studioso può proporsi la preparazione dell' acido jodoidrico in soluzione procedendo nel seguente modo, cioè:

Ponga lo jodio in un cilindro, con sopra dell' acqua relativamente abbondante. Fassi gorgogliare dentro essa, ed a contatto dell'jodio agitato sovente, il gas solfido idrico, finchè tutto lo jodio scompaja. Il pastello del zolfo che prestamente si separa, può avvenire che inviluppi dell'jodio, e lo sottragga così allo effetto del solfido idrico. A ciò pongasi mente — e cioè, di tratto in tratto debbesi disgregare lo zolfo conglomerato, e porre a nudo lo jodio.

Il liquido scolorito si filtra, e si concentra in storta fino a densità siropposa.

Caratteri — Liquido denso, scolorito, fumoso all' aria; decomponibile per essa, onde si arrossa per jodio fattosi libero; bollente a + 128. Decomponibile allo istante dal cloro gassoso, o disciolto, dagli acidi azotico, solforico, clorico; decomponibile per mutua reazione dalle varie soluzioni metalliche; atto a sciogliere lo jodio copiosamente.

Per la precitata sua grande suscettibilità a decomporsi per opera dell'acido solforico, gli joduri si differenziano immediatamente dai corrispondenti cloruri, i quali danno vapori d' acido cloroidrico, e non di cloro libero, come qui avviene dell' jodio.

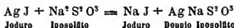
L'Acido jodoidrico ottenuto si neutralizzi esattamente con potassa caustica disciolta, ed avrassi una soluzione

di joduro potassico, da cimentarsi opportunamente coi reagenti che appresso:

1° - Con lo azotato d'argento. — Il precipitato che ottiensi, (bianco-giallastro) raccolgasi sopra di un filtro, o per decantazione si lavi, indi si tratti con l'ammoniaca.— A paragone di un poco di cloruro d'argento cimentato a riscontro, constaterassi la solubilità senza confronto minore dello joduro. — Siffatto joduro argentico è discolorato alquanto dall'ammoniaca, non si discioglie nell'acido azotico diluito, si decompone per influenza dell'acido azotico concentrato, con svolgimento dell'jodio in vapori.

2° - Il cianuro di potassio scioglie agevolmente lo joduro d'argento, come il cloruro, il bromuro, etc.

3° - Lo iposolfito di sodio pur lo discioglie, con formazione di joduro sodico, e di iposolfito doppio d'argento, o di sodio.



$$AgJ + Na^2S^2O^3 = NaJ + AgNaS^2O^3$$

Joduro Iposolfito Joduro Doppio Iposolfito

4° - La soluzione dello joduro alcalino, cimentisi con dell'acetato di piombo. — Se si operi con soluzioni bollenti otterrassi un joduro di piombo, splendidamente giallo, ed in pagliette, — otterrassi un precipitato pur giallo ma polverulento operando a freddo. — L'acido azotico diluito scioglie siffatto joduro, — la potassa parimente lo decompone.

5° - Lo azotato mercurioso precipita immantinente la soluzione dello joduro potassico, e degli joduri alcalini in generale, in giallo verdastro, di sottojoduro $=(Hg^2J^3)$.

Il cloruro mercurico, o le soluzioni dei sali mercurici precipitano lo joduro corrispondente $= (Hg\,J^2)$ di color rosso, magnifico. — Il più lieve eccesso dello joduro alcalino ridiscioglie il precipitato, ed il liquido misto, che già era intensamente colorito in rosso, in subito modo si discolora. — Simile discoloramento è provocato eziandio da un eccesso della soluzione mercurica. — Se tale joduro rosso raccolgasi, e si scaldi a secco, assumerà color giallo, peraltro transitoriamente.

6° - Lo jodio degli joduri solubili, e quindi la soluzione potassica, che è subbietto attuale delle nostre ricerche, sono precipitati completamente da una soluzione mista

di { *Solfato di rame* . . . . . . P: 1,0
Solfato ferroso. . . . . . . » 2,5

ovvero ancora, da una soluzione mista di solfato rameico, e d' acido solforoso. — Il precipitato è un sottojoduro di rame = (Cu J) di color bianco sporco. — Vedi, che nè i cloruri, nè i bromuri correlativi, sono precipitati da cosiffatti reagenti.

7° - Ancora vale a precipitare non solo, ma a separare definitivamente lo jodio, dal bromo e dal cloro, in una cosiffatta mistura di sali aloidi, lo azotato palladico, il quale determina nelle soluzioni degli joduri, la formazione di un joduro palladico, =(Pd J) nero, insolubile negli acidi freddi, cloroidrico o azotico, solubile nell'ammoniaca.

8° - L' acido azotoso, l' acido ipoazotico, l' azotito di potassio, unitamente ad un poco d' acido solforico, decompongono immediatamente gli joduri, tanto che la soluzione fassi rossastra per lo jodio libero, e può l' alogeno essere eziandio separato in lamine d' apparenza metallica, se i liquidi sono concentrati. — Contemporaneamente svolgonsi vapori jodici, e biossido azotico.

NB. — L' acido azotico puro affatto d'acido azotoso o di prodotti ipoazotici non decompone nè l'acido jodoidrico, nè gli joduri.

La reazione seguente è di squisitissima sensibilità. Si aggiunga alla proposta soluzione che si sospetti jodifera, una piccola quantità di azotito potassico *(Vedi pag. 432)* quindi dell' amido sciolto, e qualche goccia d'acido solforico. — Se havvi traccia di joduro, immantinente otterrassi una magnifica colorazione azzurro-violetta.

Ricerca dello Jodio contenuto in minime proporzioni

Esperienze

Quando in una dissoluzione contenente Jodio libero si affonde qualche goccia d' amido sciolto, tosto vi appare

un superbo colore violetto. Questo fenomeno è reciprocamente caratteristico e dello jodio e dell' amido, in guisa che l'uno è reagente squisito dell'altro. Peraltro, il colore turchino tanto caratteristico dello joduro d' amido,

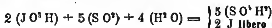
È distrutto rapidamente dal	Solfido idrico	— l'Acido solforoso
	L'Acido arsenioso	— il Cloruro stagnoso
	Cloruro mercurico	— lo Azotato d'argento
	E le soluzioni alcaline	

Notammo avvenire la reazione tra lo jodio libero e l'amido: infatti, se l' jodio è ritenuto o dissimulato in combinazione, l' amido non vi manifesta coloramento che sia. Nondimeno è facile svilupparvelo sempre, perchè è facile liberare lo jodio da' suoi composti, siano questi metallici o metalloidici:

E infatti, l'acido azotico, l' acido solforico, il cloro, la corrente voltaica, etc: svolgono lo jodio da qualsivoglia liquido lo contenga combinato, o disciolto, Solo è necessario adoperare con misura i reagenti sovraccennati, avvegnachè un eccesso d' acido azotico, o un eccesso di cloro per es: distruggerebbero lo joduro d'amido ingenerato. Si useranno adunque con diligenza, ed in quantità proporzionatamente minori, quanto saranno minime le quantità dell' jodio cercato. Così pel cloro si adopra a goccie una dissoluzione acquosa di questo corpo, e basta sovente il gas che emana da essa e che per gravità scende e si posa sulla superficie del liquore sospetto, per determinare l'apparizione del colore caratteristico a contatto dell' amido sciolto. Per l' acido azotico, o solforico, basterà spesso intingerne una bacchetta di vetro, ed agitare con essa il liquido già mescolato a qualche poco di fecola sciolta nell' acqua. — Che se a mo' d'esempio, abbiansi soltanto poche goccie del liquido jodifero da esplorare, basterà bagnare di esse una cartolina già preparata con l' amido sciolto *(carta amidata)* e questa immergere dentro la vuota capacità di una bottiglia contenente alcun poco d' acido azotico fumante, perchè la colorazione apparisca.

Quanto all' uso della corrente voltaica, basterà a dimostrare lo jodio con resultato sicuro, immergere i fili

conduttori di platino nel liquido jodico già commisto all'amido sciolto, perchè tosto si vegga formarsi un aureola d'un bell'azzurro intorno alla estremità del polo positivo. Ordinariamente una pila di 2 o 3 elementi, è più che sufficiente allo effetto. — Sospettando la esistenza dell'jodio allo stato d'acido jodico, o di jodato, si avrà ricorso all'uso dell'acido solforoso, praticato nel modo istesso che già esponemmo pel cloro.



$$2\,(J\,O^3\,H) + 5\,(S\,O^2) + 4\,(H^2\,O) = \left\{ \begin{array}{l} 5\,(S\,O^4\,H^2) \\ 2\ J\ \text{libero} \end{array} \right.$$

È inutile ricordare, che trattandosi della investigazione dell'jodio in piante, o in corpi di natura animale, questi dovranno essere incinerati e la cenere lissiviata, e trattata con alcool acquoso; nei liquidi ristretti, sarà facile allora dimostrare l'jodio coi mezzi sopra indicati.

Ai quali già molto sensibili, vuolsi aggiungere pur questo che è efficacissimo. — Il solfuro di carbonio, e come esso il cloroformio coloransi di un bel rosso ametista, per la soluzione che avvenga in essi della più lieve traccia di jodio. — Siffatti solventi dello jodio sono più gravi dell'acqua, e se si agitano con poche gocce di essi i liquidi contenenti di tal metalloide, questo subitamente vi si discioglie, e li colorisce come dicemmo nel più caratteristico modo. — Pongasi a mo'd'esemplo alcun poco di residuo cinereo di spugna dentro un tubetto chiuso da un lato, si stempri nell'acqua, e misuratamente si decompongano i sali con qualche goccia d'acido azotico diluito; poscia si aggiungano alcune gocce di solfuro di carbonio al miscuglio, e si agiti, anco senza anticipatamente filtrare il liquido acido, il solfuro, (o il cloroformio) manifesteranno di subito la presenza dello jodio.

La stessa colorazione caratteristica, men vaga per avventura, pur manifestano il petroleo, la benzina, etc.

L'Acido Jodico — e gli Jodati

L'Acido Jodico

Tra gli acidi del primo gruppo e della prima sezione, vale a dire tra quelli che sono precipitabili dal cloruro di bario nelle soluzioni neutre, e che sono decomponibili

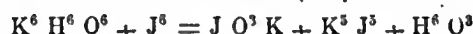
dal solfido idrico e le soluzioni salino-acide, trovasi ancora l'acido jodico.

Questo prodotto si forma:

a - Sciogliendo lo jodio nell' idrato di potassa o di soda, ovvero anco negli ossidi respettivi.



$$3\ K^2\ O + I^6 = I\ O^3\ K + 5\ (I\ K) \text{ — ovvero:}$$



$$K^6\ H^6\ O^6 + J^6 = J\ O^3\ K + K^5\ J^5 + H^6\ O^3$$

b - Sciogliendo, o trattando lo jodio con l'acido azotico concentrato.

c - Mediante il carbonato di sodio od il cloruro di jodio.

L'acido jodico è cristallizzabilissimo, bianco, decomponibile per azione del calore in ossigeno ed in jodio che si svolge in vapori violetti.

L'acqua agevolmente lo scioglie:

Lo decompongono all' istante	**Il Solfido idrico** **L'Acido solforoso** **L'Acido jodoidrico** **L'Ossido nitrico**

Per questi reagenti lo jodio viene posto in libertà, e nelle sue più piccole traccie può essere manifestato dalla colla d'amido.

Degli jodati sono solubili nell' acqua solamante quelli alcalini.

Tutti sono decomposti pel riscaldamento residuandosi in joduri, ovvero dando anco dei vapori di jodio libero.

Le soluzioni degli jodati sono precipitate:

Dai sali solubili	di **Piombo** di **Bario** di **Argento** e **Mercuriosi**	in Jodati

Tra questi lo jodato d'argento è solubile nell'ammoniaca, e nella soluzione d'acido solforoso determina un precipitato di joduro d'argento. Lo jodato argentico non si discioglie nell'acido azotico.

Il *Solfido idrico* decompone gli jodati solubili con separazione dl zolfo, formazione d' acido solforico e di un joduro.

L'Acido solforoso ne separa dello jodio, il quale poi si discoglie in un eccesso del reagente.



$$2\,(IO^3,\,H) + 6\,(SO^2) + 4\,(H^2\,O) = I^2 + 5\,(SO^4,\,H^2)$$

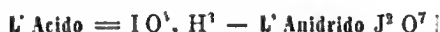
Ancora l'acido cloroidrico lo decompone con produzione di cloruro di jodio e d'acqua.

Aggiungendo ad una soluzione d'acido jodico qualche goccia di acido solforico, e a grado a grado una soluzione d'indaco, questa ultima è discolorata. — Meglio procederassi colorando la soluzione jodica con qualche goccia di indaco sciolto, ed aggiungendo in appresso l'acido solforico.

Lo joduro di potassio che tanto utilmente si adopera in medicina spesso contiene per vizio di preparazione dello jodato potassico, appunto come sopra indicammo. La presenza di questo sale è dannosa all'economia animale, ed occorre non raramente doverla constatare nell'interesse della medicina. Ora, le soluzioni dello joduro di potassio contenenti pur delle traccie di jodato, sono decomposte anco dagli acidi debolissimi come lo stesso acido acetico. — Basta pertanto aggiungere alcun poco di colla d'amido alla soluzione dello joduro sospetto, riscaldare, ed unirvi in appresso alcun poco d'acido acetico, perchè lo jodio posto di subito in libertà, si manifesti caratteristicamente per lo joduro d'amido che si forma.

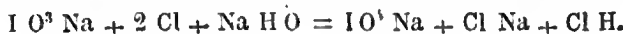
Gli jodati non sono decomposti neppure a caldo dall'acido solforico concentrato, a meno che non concorra nella reazione, alcun corpo riduttore, come il solfato ferroso, nel quale caso svolgesi subitamente dello jodio in vapore.

Congeneri agli jodati, e respettivamente all'acido jodico sono i perjodati e l'acido perjodico.



L'Acido $= IO^4,\,H^1$ — L'Anidrido $J^2\,O^7$

L'acido si ingenera per l'azione del cloro sopra una soluzione alcalina di jodato di sodio. (Per esempio):



$$I\,O^3\,Na + 2\,Cl + Na\,H\,O = I\,O^4\,Na + Cl\,Na + Cl\,H.$$

Esso è cristallizzabile e decomponibile pel riscaldamento in ossigeno e jodio. I suoi sali sono benissimo definiti ed abbastanza stabili. Essi precipitano nelle lor soluzioni a contatto pur delle soluzioni di bario e di piombo, ed i precipitati sono solubili nell'acido azotico. — I per-jodati vanno distinti dagli jodati corrispondenti, inquantochè, il solo solfido idrico vale a decomporli con ripristinazione dello jodio. — Del resto con lo *Azotato d' argento*:

1 - { Gli jodati precipitano in bianco
I per-jodati precipitano in bianco

2 - { Lo jodato d'argento è insolubile nell'ac: azotico diluito
Il per-jodato è solubile nell'acido e nell'ammoniaca.

La determinazione quantitativa dello Jodio

Può farsi negli joduri solubili mediante lo azotato d' argento. Questa determinazione è fondata sulla insolubilità dello joduro di quel metallo. Dato adunque un joduro solubile vi si affonderà lo azotato d' argento disciolto, si raccoglierà e si laverà il precipitato, indi si valuterà asciutto e fuso come si praticherebbe se fosse cloruro.

Parti 100 di joduro d' argento secco, constano di

$AgJ =$	*Argento*, . .	P:	107,97	— 57,44
	Jodio. . . .	»	80,00	— 42,56
		Molec: =	187,97	100,00

Lo joduro d' argento ha color giallo chiaro, è insolubile nell' acido azotico diluito, e difficilmente solubile nell' ammoniaca.

Parti 2493 di tal reagente a 0,89 densità ne sciolgono soltanto 1 di joduro. — Del resto avvertiamo ancora, che la luce lo altera in nero, ed il calore lo fonde senza alterarlo.

Se misti allo joduro disciolto, esistessero carbonati alcalini, farebbe mestieri dopo l' aggiunta dello azotato d' argento versare eziandio alquanto d' acido azotico per prevenire la formazione del carbonato d' argento.

Se l'jodio si trovasse impegnato in combinazioni insolubili, queste si dovrebbero decomporre o col carbonato di potassa o di soda, o mediante lo idrogeno solforato, ovvero col solfidrato ammoniacale. In tutti siffatti casi, lo jodio divenuto solubile troverassi nel liquldo allo stato o di joduro, o d'acido cloroidrico, o di jodoiodrato ammonicale.

Ancora lo azotato di palladio, ovvero il cloruro palladico che meno giova, precipita completamente lo jodio dalle sue soluzioni sieno esse di soli joduri, ovvero di joduri misti a cloruri ed altro come diremo in appresso. Vedemmo già che i reagenti sovraccennati, determinano nelle soluzioni degli joduri un precipitato nero di joduro palladico, insolubile negli acidi freddi cloroidrico e azotico solubile nell'ammoniaca. Tal precipitato si separa lentamente, ma completamente; giova pertanto lasciare il liquido misto per 24 ore in riposo, e quindi raccoglierlo sopra di un filtro sul quale può anco essere lavato con l'acqua calda. — Si opera a freddo con lo azotato e conviene precipitare a caldo servendosi del cloruro palladico. Il filtro precedentemente pesato e contenente lo joduro palladico, può disseccarsi ad una temperatura di poco inferiore a + 100 gradi (80 a 90) e quindi puossi dedurre la quantità dello jodio dal peso dello joduro palladico disseccato.

Ancora calcinando col filtro istesso lo joduro palladico in un piccolo crogiuolo di porcellana, ed anco di platino, puossi dedurre lo jodio dal peso del palladio metallico residuale. In questo procedimento non fa mestieri pesare il filtro anticipatamente.

P: 100 constano di	*Palladio.* . .	P:	29,44 —	53,00
	Jodio.	»	70,56 —	127,00

Nella precipitazione dello jodio mediante il reagente palladico bisogna guardare che le soluzioni non contengano alcool, avvegnachè parte del sale palladico che debbesi adoperare in eccesso sarebbe alcun poco ridotta.

Valutazione volumetrica dello Jodio

Precetti generali

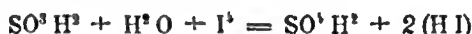
Diversi procedimenti possono condurre alla proposta determinazione, fondandosi:

1° - Sulla conversione dell'acido solforoso in acido solforico per influenza dello jodio libero, in presenza dell'acqua.

2° - Sopra la reazione tra lo iposolfito di soda e lo jodio libero, della quale già precedentemente dicemmo. (*Vedi pag: 535 e 733*).

Quest' ultimo metodo è di gran lunga preferibile.

a - Nel primo caso la pratica analitica consiste nel preparare una soluzione acquosa d'acido solforoso, e nel determinarne lo effettivo valore in equivalenza di jodio, mediante una soluzione di jodio purissimo in peso determinato, dentro lo joduro di potassio. Siffatte due soluzioni debbonsi rigorosamente equivalere per modo, che si conosca a quanto di jodio in peso corrisponde un numero determinato di centimetri cubici della soluzione solforosa. Ciò premesso, per determinare la quantità dello jodio libero contenuto in una soluzione, non debbesi che versare in essa a poco a poco la soluzione d'acido solforoso, fintantochè si giunga al completo discoloramento del misto in virtù della reazione:



$$SO^3H^2 + H^2O + I^2 = SO^4H^2 + 2(HI)$$

Se lo jodio che vuolsi valutare fosse in stato solido, discioglierassi in una soluzione di joduro di potassio puro, (p: 1 in p. 10 d'acqua) e la soluzione si tratterà come fu detto. Generalmente, le soluzioni sovraccennate di verificazione respettiva, cioè tra lo jodio e l'acido solforoso, si preparano per guisa che quella dello jodio contenga per ogni cent: cub:, circa 5 a 6 milligrammi di jodio (0,00635); e quanto alla soluzione solforosa, se ne satura l'acqua alla temperatura ordinaria, e di tal liquido si mescolano 35 a 40 centimetri cubici con 5000 centim: cub: d'acqua stillata. — Il resto come dicemmo.

b - Mediante lo Iposolfito di soda.

La soluzione normale dello iposolfito, che deve essere purissimo, e asciutto, si compone mediante:

Iposolfito.	*Grammi* 24,8
Acqua distillata.	*q: basta*

a volume esatto di 1 litro

1 C: Cub: di soluzione = { *Jodio* . . *Grammi* 0,0127 ; *Joduro potass:* » 0,0166 }

Quanto alla reazione che si stabilisce tra questi corpi vedi quello che già ne dicemmo (*pag*: 734). La pratica del processo consiste semplicemente nello aggiungere alla proposta soluzione jodifera (ad jodio libero) tanto di soluzione di iposolfito di soda, che valga a far sparire il colore dello jodio libero. Ora, siccome fa d' uopo impiegare per questo effetto un qualche eccesso di iposolfito, questo eccesso debbesi valutare onde sottrarlo dalla totale quantità dei centim: cubici occorsi al discoloramento. Siffatta valutazione si ottiene mediante l'aggiunta al liquido discolorato. di un poco di soluzione d'amido *(vedi)* e successivamente l'aggiunta molto cautelata di una soluzione decinormale di jodio, la quale è preparata mediante

Jodio purissimo	*Grammi* 12,7
Joduro di potassio puro. . .	» 18
Acqua distillata	*Cent: cub:* 1000

vale a dire, con quanto d'acqua esattissimamente basta a comporre 1 litro di soluzione. (Tal reagente debbesi conservare spartito per quantità di circa 80 cent: cub: in vasi chiusi ermeticamente).

Il segno della reazione compiuta in questa seconda parte dello esperimento, è dato dallo apparire del colore azzurro dovuto allo joduro d'amido. — Dedurrassi adunque la quantità dei centim: cubici di iposolfito, dalla totale quantità primitiva, e questo resto darà per equivalenza lo jodio libero nel misto sottoposto all' analisi

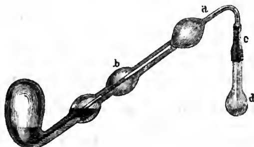
Jodio dagli Joduri

Esperienze

Il cloro gassoso, o l'acqua di cloro liberano per giusta equivalenza atomica lo Jodio dai suoi composti ; — ma non puossi che indirettamente avere ricorso a tale scomposizione per un'analisi volumetrica, avvegnachè lo eccesso del cloro faccia impedimento alle successive reazioni. *(Vedi in appresso).*

Meglio giova provocare la volatilizzazione dello jodio e riceverne il vapore con molta accuratezza dentro una soluzione di joduro di potassio ben puro, e non punto alcalino, dentro la quale lo jodio si scioglie facilissimamente e permane in stato di libertà. Prestansi a tale procedimento i sali aloidi in generale, i quali trattati con acido cloroidrico o solforico, ed una qualche sostanza valevole a mettere del tutto lo alogeno in libertà, scompongonsi in un piccolo apparecchio distillatorio.

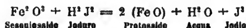
Pertanto, dato che si abbia già determinato il peso dello joduro da analizzarsi, introdurrassi dentro un piccolo matraccio munito di un tubo adduttore bastantemente largo, perchè lo jodio condensandosi non lo ostruisca, e questo tubo di condotta farassi pescare dentro un cilindro molto profondo, chiuso da una parte e contenente



la soluzione dello joduro di potassio, in quantità presumibilmente eccedente lo jodio che dovrà in essa disciogliersi. Il cilindro o campanetta di cui diciamo si manterrà immerso in un maggiore cilindro ripieno d'acqua

fredda, onde agevolare la condensazione dello jodio. — Ancora può servire allo effetto il piccolo apparecchio qui disegnato in cui *c*, *d*, rappresentano il matraccio e la sua lutatura; *a* un rigonfiamento del tubo istesso destinato ad impedire lo assorbimento retrocessivo del liquido.

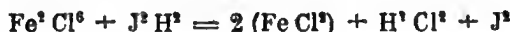
Il composto che vuolsi adoperare allo effetto della liberazione dell' jodio, è il sesquiossido di ferro, ovvero lo allume di ferro, e d'ammonio, o di potassio. Ridotta alla influenza del solo sesquiossido, può la reazione simboleggiarsi nel modo seguente:



$$Fe^2O^3 + H^2J^2 = 2\,(FeO) + H^2O + J^2$$

Sesquiossido Joduro Protossido Acqua Jodio

Insieme allo joduro si pone lo allume ferruginoso, ed inoltre dell' acido solforico diluito a circa 1,3 densità; poi si procede scaldando a distillazione. — Può anco disporsi in modo il tubo di condotta dello jodio, sì che non peschi nel liquido, ma peraltro il vapore rimanga ben nello spazio, e sia poi dal sopravveniente vapore d'acqua, mentre che il liquido bolle, trascinato a sciogliersi nella soluzione dello joduro. — La operazione è fornita, quando più non si scorgono vapori violetti nello interno dello apparecchio; — ma è dato accertarsene facendo arrivare il vapore acquoso tuttora svolgentesi in un poco di nuova soluzione di joduro potassico, mista a qualche goccia di colla d' amido, la quale se alcun che di jodio trovisi nel vapore colorirassi in azzurro. In questo caso la distillazione verrà protratta eziandio, ed i liquidi riuniti verranno esaminati volumetricamente nel modo descritto. Ancora puossi fare uso del percloruro di ferro in sostituzione dello allume di cui dicemmo



$$Fe^2Cl^6 + J^2H^2 = 2\,(FeCl^2) + H^2Cl^2 + J^2$$

ma il percloruro per avventura alcun poco trascinato potrebbe liberare dell' jodio dalla soluzione dell' joduro, ed il resultato divenir per questo alquanto superiore del vero.

Mediante il Solfuro di Carbonio

Esperienze

Dicemmo già che il cloro pone in libertà lo jodio dai suoi composti, e che il solfuro di carbonio, o il cloroformio agitato col liquido contenente lo jodio libero, si separano coloriti in rosso ametista più o meno intenso.— Ora, dato che un eccesso di cloro facciasi reagire sopra il prefato misto, formerassi un cloruro di jodio $= I\,Cl^5$ il quale è scolorito del tutto.

È dunque possibile di cogliere propriamente questo punto del discoloramento sopraccennato, per dedurre mediante il cloro la quantità dello jodio, inquantochè, tutte le combinazioni del cloro e dell'jodio contenenti una minor quantità di cloro dei 5 atomi suddetti, coloriscono il solfuro di carbonio o il cloroformio. Questo procedimento analitico puossi applicare nel modo seguente.

Alla proposta soluzione dello joduro si aggiungono alcuni grammi di cloroformio, ovvero di solfuro di carbonio, scevro affatto di zolfo libero e di idrogeno solforato, e quindi fassi cadere goccia a goccia e sempre fortemente agitando la soluzione di cloro, fintantochè lo scoloramento del cloroformio o del solfuro carbonico precisamente sia effettuata. A tal punto tutto lo jodio trovasi in condizione di $I\,Cl^5$. — Se fosse nota la valenza dell'acqua di cloro adoprata, potrebbesi da essa dedurre lo jodio; — ma giova meglio ricorrere ad un espediente complementare, vale a dire si versa sul liquido discolorato un leggiero eccesso di joduro di potassio, il quale viene decomposto dal cloro per guisa che per 5 atomi di esso, 5 atomi equivalenti di jodio pongonsi in libertà, i quali uniti all'atomo dello jodio componente il cloruro ne costituiscono 6 atomi, da valutarsi mediante lo iposolfito di soda come superiormente esponemmo.

Ostano alla rigorosa esattezza dei resultati analitici la presenza di composti sopra i quali possa il cloro reagire ovvero anco lo jodio. — Le sostanze organiche debbonsi annoverare tra questi.

Quando si tratti di valutare in una soluzione la quantità dello jodio libero, e quella dello jodio in combina-

zione, il miglior modo è quello di dividere la soluzione in due parti uguali, nell'una delle quali determinerassi per procedimento volumetrico la quantità dello jodio libero (*Iposolfito di soda etc: etc:*) e nell'altra valuterassi lo jodio trasformandolo dapprima in acido jodoidrico mediante una soluzione d'acido solforoso, e quindi si precipiterà tutto lo jodio ridotto in joduro mediante lo azotato d'argento, ovvero per analisi volumetrica, secondo esponemmo. Dal peso totale dello jodio trovato, deducendo quello constatato libero, avremo i dati numerici delle due quantità.

Jodio dagli joduri insolubili.

La maggior parte degli joduri metallici insolubili può essere radicalmente decomposta dalle soluzioni degli idrati o dei carbonati alcalini. Lo jodio si converte in joduro alcalino, ed il metallo pesante si separa allo stato di ossido, e questo in alcuni casi si scioglie nella stessa dissoluzione alcalina. Ora, puossi da questa separare il metallo in solfuro mediante il solfidrato ammonico; — ovvero puossi rendere acidulo d'acido acetico il liquido, e precipitarlo quindi con una corrente di idrogeno solforato.

Ottenuto in tal guisa tutto lo jodio in joduro alcalino, puossi procedere alla determinazione dello jodio mediante il cloro, lo azotato d'argento etc.(*V: quello che ne dicemmo*).

Separazione dello Jodio dal Cloro.

Il miglior procedimento che può venir suggerito per effettuare la proposta separazione, consiste nell'uso dello azotato di palladio, il quale precipita onninamente lo jodio in joduro palladico, scevro d'altri composti. Di questa maniera di precipitazione già diemmo le norme precedentemente.

Non hanno influenza contraria alla esattezza dei resultati i seguenti composti, cioè:

Acido cloroidrico diluito	Sali neutri potassici
Acido solforico	Sali idem di sodio — d'ammonio
Acido fosforico	Cloruro di calcio
Acido azotico	Cloruro di zinco
Acido acetico	Acetato di piombo

e tra le sostanze organiche, non vi hanno influenza lo zucchero, l'acido urico, l'alcool, l'etere, la colla d'amido ed il bromuro di sodio in presenza dell'acido acetico libero. — Fanno per lo contrario impedimento alla reazione, il bromuro di sodio in presenza degli acidi inorganici liberi, specialmente a caldo; ed in oltre

Il Cloro — Il Bromo	Lo Jodio — il Cianogeno
L'Acido azotico a caldo.	L'Acido solforoso

i quali corpi sciolgono lo joduro palladico, e conseguentemente impediscono la totale precipitazione del composto palladico.

Del resto, data una soluzione contenente misti un joduro e un cloruro, vi si affonderà dello azotato palladico procedendo come anticipatamente esponemmo. Dal peso dello joduro palladico puossi dedurre la quantità quesita dello jodio.

Quanto alla successiva valutazione del cloro nel liquore filtrato, non puossi procedere direttamente precipitandolo con lo azotato d'argento; — ma occorre separare il palladio mediante una corrente di idrogeno solforato, e quindi distratto per filtrazione il solfuro palladico, distruggere il residuale idrogeno solforato mediante una soluzione di solfato di sesquiossido di ferro. Si separa dopo il riposo qualche tempo durato, lo zolfo, e finalmente nel liquido limpido per filtrazione, si precipita il cloro in cloruro, mediante lo azotato d'argento.

Puossi anche più rapidamente giungere al resultato voluto, dividendo in due parti il liquido dell'analisi; nell'una parte si precipita lo jodio in joduro palladico — e nell'altra con una soluzione di azotato d'argento precipitansi complessivamente e lo jodio ed il cloro. — Dal peso totale del cloruro ed joduro argentici, deducendo lo jodio dello joduro palladico, avrassi il cloro per differenza. — Questo metodo è applicabilissimo anco nei casi in cui si abbia una considerevole quantità di cloruri insieme a piccolissime quantità di joduri da valutare.

Il processo che si fonda sopra la molta solubilità del cloruro d'argento nell'ammoniaca, e la quasi perfetta

insolubilità dello joduro argentico in quel reagente, non conduce a lodevoli risultamenti quando si tratta di analisi rigorose. Volendo applicarlo, conviene aggiungere un buon eccesso d'ammoniaca alla soluzione che contiene il composto salino dello jodio e del cloro, e quindi versare lo azotato d'argento. Vedrassi allora pel primo effetto dell' ammoniaca se il liquido misto sia precipitato da essa, dipendentemente da estranee sostanze. — Nel liquido ammoniacale si precipita poi il poco jodio contenuto mediante l' ossido d' argento, e quindi si separa il cloruro d' argento disciolto, acidulando forte la soluzione ammoniacale con acido azotico. Il resto come altrove dicemmo. (*Vedi Cloro etc.*).

Separazione dell' Jodio dal Cloro e dal Bromo.

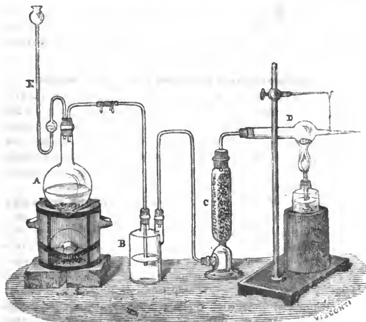
Raramente avviene che debbasi separare quantitativamente il bromo dall' jodio, mentre non è punto raro il caso della separazione dello jodio dal cloro. Del resto, quasi sempre anche dati i casi supposti, questo occorre vedere cioè che, relativamente il cloro predomina assai. In ogni caso possiamo attenerci al seguente metodo di separazione.

Nel liquido misto dei sali aloidi acidulato d'acido azotico si verserà dapprima una soluzione di azotato palladico, pel quale lo jodio si separa in condizione di proto-joduro, scevro affatto di bromuro palladico. Nel liquido filtrato, e separato quindi dallo joduro snddetto, lo eccesso del palladio precipiterassi per mezzo dello idrogeno solforato allo stato di solfuro di palladio, e quindi si decomporrà lo eccedente idrogeno solforato mediante una soluzione di solfato ferrico, come già precedentemente accennammo. Dopo il riposo necessario perchè si compia la separazione dello zolfo, filtrasi il liquido, e se esso contenga piccole quantità di bromo per molto cloruro, precipiterassi dapprima il bromo unitamente ad alquanto cloruro, mediante una piccola quantità di azotato d' argento. (1) Il bromuro è il primo che relativamente si

(1) Dato che occorresse una quantità y approssimativa di azotato d'argento, a precipitare completamente il cloruro, e il bromuro, adoprerassi per 1 milligrammo di bromo, una quinta parte dello azotato; — per 0,0001

separa. — Finalmente si aggiunge un eccesso di azotato argentico per precipitare il cloro completamente. I precipitati siffattamente ottenuti si raccolgono distintamente, si lavano quanto occorre, e quindi si asciugano fino a fonderli, come fu detto parlando del cloruro d'argento. (*Vedi pag: 751*).

Rimane adesso a determinare il bromo esistente come bromuro d'argento nel primo dei suddetti precipitati. — A



tale effetto si separa dal bromuro misto di cloruro d'argento fuso, una certa quantità, — la quale si divide a freddo in piccoli frammenti mediante un coltello bene affilato, ed un peso determinato di questi frammenti s'introduce in una piccola palla di vetro, a traverso la

di bromo presunto, $^1/_{10}$ parte; per 0,00002 un trentesimo della totale quantità; e così a grado a grado sempre di meno. — Si operi a freddo e frequentemente agitando, poi si abbandoni al riposo. — Il precipitato contiene tutto il bromo, e poco di cloruro d'argento, relativamente alla totale quantità contenuto.

quale fassi passare del gas cloro ben secco, nel tempo istesso che si scalda gradatamente. — (*Vedi l'apparecchio adattato a questa operazione.*

Ancora potrebbesi semplicemente asciugare il precipitato misto a + 100 gradi, e la polvere ben secca introdurre in peso determinato nella piccola palla di vetro, procedendo del resto come dicemmo. — Il cloro che soprarriva elimina il bromo sostituendosi ad esso completamente, talchè dalla differenza di peso nel residuo, dipendentemente dalla differenza dei pesi atomici del cloro o del bromo puossi dedurre quest' ultimo. Per semplice indicazione della base del calcolo diciamo, che la differenza del peso tra il miscuglio di cloruro e bromuro d' argento, ed il cloruro d' argento puro che si è prodotto per l' azione del cloro, moltiplicata per 1,796 fornisce la quantità del bromo che esisteva nel misto, e che fu eliminata dal cloro. — Il calcolo si fonda su questa considerazione, cioè che la quantità del bromo elimanata dal cloro, sta alla differenza di peso, come il peso atomico del bromo sta alla differenza dei pesi atomici del bromo e del cloro. Puossi, ancora porre il calcolo in un altra maniera cioè: Moltiplicare la differenza del peso trovato per 4,2203: il prodotto rappresenta il peso del bromuro d' argento decomposto dal cloro.

Ecco un esempio:

Miscuglio di Cloruro, e Bromuro.	*Gram:*	2,000
Perdita del peso per effetto del Cloro.	»	0,100

Ora, 0,100 rappresenta la differenza tra il peso del bromuro d'argento esistente nel miscuglio primitivo, ed il peso del cloruro che si è formato in sua vece. — Pertanto, la differenza tra gli atomi equivalenti del bromuro e del cloruro d' argento, sta all' atomo del bromuro d' argento, come la perdita di peso sta al bromuro d'argento esistente nel misto — quindi

Peso del Bromuro d' argento . . .	= 187,97
Peso del Cloruro d' argento . . .	= 143,43
Differenza del peso	= 44,54

Laonde, porrassi la proporzione:

44, 54 :	187, 97 =	0,100 :	X =		0,4220
Differenza	Bromuro	Perdita		...	Bromuro

Nei 2 grammi del misto assoggettato all'esperimento, esistevano adunque Gram: 0,4220 di bromuro d'argento e perciò.

+ *Peso del misto*	*Gram:*	2.0000
— *Peso del Bromuro*	»	0,4220
= *Peso del Cloruro*	»	1,5779

Dai quali deduconsi agevolmente il Bromo ed il Cloruro.

P: 100 *Bromuro = Bromo* .	»	42,56
P: 100 *Cloruro = Cloro.* . .	»	24,72

È caso rarissimo che si abbia da fare con misti contenenti pochissimo cloro relativamente agli altri alogeni; ma quando ciò fosse, nel processo sopraindicato sarebbe a temere che lo azotato palladico precipitante lo joduro, non trascinasse insieme alcun poco di bromuro palladico. Dovrebbesi in tal caso precipitare lo jodio mediante il cloruro di palladio sopra una quantità speciale della combinazione da analizzarsi; e quindi separare dopo la filtrazione lo eccedente palladio col solfido idrico, e questo ultimo decomporre come dicemmo mediante il solfato di sesquiossido di ferro, e precipitar finalmente il cloro ed il bromo insieme mediante lo azotato d'argento. Da questo composto misto determinerassi il bromo che vi si trova come bromuro, trasformandolo con la corrente del cloro in cloruro d'argento. — In una seconda quantità della combinazione da analizzarsi dovrebbesi precipitare nel tempo istesso e cloro, e bromo, e jodio, mediante lo azotato d'argento, e determinato poi il peso complessivo dei sali aloidi d'argento, sottrarre da questo le quantità dello joduro e del bromuro d'argento corrispondenti alle quantità dell'jodio e del bromo che furono constatate. Avrassi in tal guisa la quantità del cloruro d'argento, e conseguentemente del cloro.

Volumetricamente si possono determinare esiguissime quantità di jodio in presenza del bromo e del cloro, me-

diante il processo detto di Dupré, il quale consiste nell'uso dell'acqua di cloro, e del solfuro di carbonio o del cloroformio, che si colorano dapprima per lo jodio libero, e discoloransi per la sopravvenienza di un'altra quantità di cloro, valevole a produrre il pentacloruro di jodio ($J\,Cl^5$) che è scolorito. (*Vedi precedentemente*).

FLUORO-FLUORURI

FLUORO. —**Peso atomico 19.**

Lo isolamento del fluoro è tuttavia una difficoltà pressochè insuperata, laonde non vi spendiamo altre parole. — Non si conoscono composti ossigenati del fluoro. — E quanto alla sua vera atomicità, sarebbervi ragioni da credere che esso mal si ponga accanto al cloro, al bromo, etc. etc.; ma che dovrebbe riguardarsi come diatomico, e l'acido fluorico come bibasico.

Fluoruri — Generalità.

E nondimeno è indubitato lo isormofismo tra il cloro, il bromo, l'jodio ed il fluoro. Tra i fluoruri notansi peraltro le seguenti singolarità a confronto degli altri sali aloidi corrispondenti.

Il Fluoruro d'argento è solubile nell'acqua — non è alterabile dalla luce — il calore lo decompone — è idratato.

Il Fluoruro di calcio è quasi insolubile — mentre sono delinquescenti, il cloruro, il bromuro, e lo joduro corrispondenti.

Insolubili, o quasi, sono i fluoruri di bario, di stronzio, di magnesio, d'alluminio — mentre sono solubilissimi gli aloidi omologhi.

Finalmente — lo azotato mercurioso non è precipitato dall'acido fluoridrico — ma sì dagli altri idroacidi.

Trattati con acidi energici i fluoruri si decompongono svolgendo gas fluoridrico, che attacca e spulisce il vetro rapidamente. *(Caratteristico).*

Acido Fluoridrico = H Fl = Mol. 20.

Compos: $\left\{\begin{matrix} H = 1 \\ Fl = 19 \end{matrix}\right\}$ **Mol:** = 20 $\left\{\begin{matrix} H & 5{,}04 \\ Fl & 94{,}96 \end{matrix}\right\}$ **su 100 p.**

L'Acido puro è un liquido scolorito, fumosissimo, pesante 106, bollente a + 20 — non congelabile mai. — Questo vuol dirsi dell'acido concentratissimo. — In questo stato esso stride a contatto dell'acqua, come ferro rovente. — Se tocca la pelle ivi determina una vessica dolorosissima, accompagnata da febbre. — Pochi corpi, per non dire che non havvene alcuno, sono corrosivi al pari di esso. — Quel che si dice dell'acido liquido, può dirsi; ed in grado maggiore dei suoi vapori, pericolosissimi, tormentosi, e contro dei quali è poco il consiglio di andare muniti, sperimentandovi.

È dubbioso che mai siasi ottenuto l'acido fluoridrico veramente anidro, e liquido. L'acido acquoso contenente 37 per 100 d'acido anidro = (H Fl) bolle ad una temperatura costante. — Possiamo dire che esiste una combinazione idrata, corrispondente alla formula H Fl, $4(H^2O)$. Acido siffatto bolle a + 120.

Tranne il mercurio, l'argento, l'oro, il platino, ed il piombo, tutti i metalli decompongono l'acido fluoridrico, con formazione di fluoruri. Il potassio esplode al contatto dell'acido concentrato.

L'acido di cui si dice, comecchè sia concentrato, non è anidro. — Acido fluoroidrico pressochè anidro può essere da esso ottenuto, facendolo passare a traverso un tubo di platino contenente acido fosforico anidro. — L'acido cosiffatto è liquido, fumosissimo, ed all'estremo volatile, sì che di repente bolle se si ritragga dal misto refrigerante in cui fu condensato.

Tra i metalloidi, il boro ed il silicio soli hanno influenza diretta sull'acido fluoridrico.

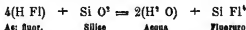
Acido Fluoridrico e Silice.

Tutti i composti siliciferi sono potentemente attaccati dall'acido idro-fluorico. — Per questa ragione nè la porcellana, nè il vetro sono materie adatte a preparare, o

conservare quest'acido. — Esso infatti si debbe serbare in vasi di platino, o come odiernamente si vede, di gutta percha. — Quando si scalda un misto di

Sabbia fine, o vetro	P: 1	in vaso di vetro
Spato fluore (Fluoruro) . . .	» 1	
Acido solforico concentrato . .	» 6	

Svolgesi un gas composto di silicio, e fluoro $= Si\,Fl^4$



$$4(H\,Fl) + Si\,O^2 = 2(H^2\,O) + Si\,Fl^4$$

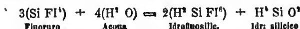
Ac: fluor. — Silice — Acqua — Fluoruro

Il Fluoruro di silicio debbe raccogliersi sul mercurio, procurando che metallo e tubi o cilindri di vetro sieno bene asciutti.

Esso è gas incoloro, soffocantissimo, pesante 3,6 — fumoso, non comburente, inattivo sul vetro, coercibile per forte raffreddamento e forte pressione, ed anco solidificabile.

Acido Idrofluosilicico $= H^2\,Fl^2, Si\,Fl^4$

Se il fluoruro silicico, di cui dicemmo, giunge a contatto dell'acqua, una doppia scomposizione intraviene, della quale ci dà contezza la seguente equazione.



$$3(Si\,Fl^4) + 4(H^2\,O) = 2(H^2\,Si\,Fl^6) + H^4\,Si\,O^4$$

Fluoruro — Acqua — Idrofluosilic. — Idr: silicico

Come si vede, ottiensi della silice, (*Acido silicico-normale*) la quale si separa in stato di grandissima divisione, tale che dicesi gelatinosa: mentre l'acido idrofluorico contemporaneamente formato, si combina al fluoruro silicico tuttavia indecomposto, ed ingenera l'acido idrofluosilicico.

È questa reazione, quella che costituisce la parte più interessante della storia chimica del fluoruro silicico. — La esperienza si pratica bene facendo arrivare il fluoruro svolgentesi dal sopracitato miscuglio, mediante un tubo assai largo sotto il mercurio contenuto in un cilindro a piede. — L'acqua in cui si debbe operare la doppia scomposizione, stia sul mercurio. Così lo estremo del tubo adduttore del gas fluoruro facendo capo sotto

il mercurio e non dentro l'acqua, non corre il rischio di rimanere ostruito per l'abbondante strato siliceo che vi si formerebbe in tale contingenza.

Distratta per filtrazione la silice pura gelatinosa che vassi formando nel liquido, abbiamo in esso l'acido idrofluosilicico.

Compos: Idrogeno . = 1,26; Silicio . = 27,94; Fluoro . = 70,88 — in 100 — H^2 = 2; Si = 28; Fl^6 = 114 — = 144

La soluzione che è più o meno diluita, può essere concentrata per evaporazione finchè manifestinsi dei fumi bianchi.

Applicazioni analitiche

1° - L'Acido idrofluosilicico affuso nei sali di potassa disciolti, vi determina tosto un precipitato di idrofluosilicato potassico, appena solubile nell'acqua. — Esso può servire a differenziare la potassa dalla soda per questo, che il precipitato potassico è gelatinoso, ed appena visibile — mentre quello di soda scorgesi agevolmente. — Per esempio:



$$2\,(K\,Cl) + H^2\,Si\,Fl^6 = 2\,(H\,Cl) + K^2\,Si\,Fl^6$$

Clor: potas: — Ac: idrofluos: = Ac: cloroid: — Fluosilicato

2° - I sali di barite sono differenziati dai sali di stronziana in quanto che l'idrofluosilicato baritico appena è solubile, mentre coi sali stronzianici non ottiensi precipitato.

I fluoruri solubili sono decomposti dal cloruro di calcio il quale vi determina un precipitato gelatinoso di fluoruro. Può rendersi un tale composto molto più visibile per mezzo del riscaldamento, e con l'aggiunta di un poco d'ammoniaca. — Il fluoruro di calcio per la sua insolubilità serve ancora a determinare quantitativamente il fluoro, come dirassi in appresso. — Peraltro giova osservare che esso alcun poco si discioglie nei sali ammonicali, nell'acido azotico diluito, ed in quello cloroidrico, quasi niente nell'acido acetico, e punto nell'acido fluoridrico libero.

I sali di piombo producono nelle soluzioni dei fluoruri un precipitato bianco solubile nell' acido azotico. — Lo azotato d' argento non produce precipitato alcuno nelle pure soluzioni dei fluoruri.

Generalità — ed Esperienze

1° - Per constatare la presenza del fluoro nei minerali scevri di silice, come nel tessuto osseo, o dentario, debbesi polverizzare finamente la proposta sostanza, ed impastarla dentro un crogiuolo di platino con dell' acido solforico concentrato. — Coprirassi il crogiuolo con un vetro da orologio preparato nella sua parte convessa con un leggiero strato di cera, e tratteggiato con alcuni segni, così da porre a nudo il vetro che debbono attaccare i vapori fluorici, se la sostanza sia fluorifera. — Nella parte concava del vetro si porrà dell' acqua per impedire che pel lieve riscaldamento la cera si fonda. Dopo alcune ore puossi ritrarre il vetro dal crogiuolo, ed eliminarne la cera. — Ora, se del fluoro esisteva nella sostanza sottoposta all' esame, sarebbesi inevitabilmente svolto dell' acido fluoridrico, il quale avrebbe intaccato il vetro nelle sue parti tratteggiate e scoperte. Può darsi che i segni sieno visibili appena, ma si rendono più patenti flatandoci sopra, dopo averli accuratamente detersi ed asciutti.

2° - I fluoruri insolubili si analizzano facendoli fondere con un carbonato alcalino, il quale li decompone e converte in fluoruro solubile il composto che di per se stesso nol fosse. Peraltro, il fluoruro di calcio e lo spato-fluore, come altresì parecchi fluoruri di quei metalli gli ossidi dei quali sono energiche basi, non prestansi che imperfettamente a questo modo di decomposizione, se insieme col carbonato alcalino, non sia commista la silice. — Laonde, si possono decomporre per fusione col carbonato di soda tutti i fluoruri naturali contenenti pur dell' acido silicico; — e quanto agli altri che non ne contengono, fa d' uopo univerla. In questo caso è appunto il fluoruro di calcio.

L'analisi di cosiffatti fluoruri si pratica nel modo seguente.

Prendesi	*Fluoruro insolubile*	P:	1
	Carbonato di soda.	»	3
	Carbonato di potassa . . .	»	3
	Acido silicico puro. . . .	»	2,5

e fattone miscuglio si espone alla fusione, guardando bene che lo svolgimento dell' acido carbonico rigonfiando la massa, non la faccia traboccare dal crogiuolo. Può darsi che il misto si fonda facilmente, e può darsi che si raddensi per ulteriore riscaldamento; e talvolta ancora la massa non si fonda, ma solamente si conglomeri abbenchè esposta a molto alta temperatura. Dopo l'azione del fuoco, sulla massa fredda si versa dell' acqua, si filtra e si lava bene il precipitato. Se la combinazione contenesse dell' allumina, dovrebbesi aggiungere al liquido filtrato alcun poco di carbonato d' ammoniaca, e lo stesso residuo dovrebbesi lavare con una soluzione diluita di questo medesimo sale. — Se non havvi allumina, bastano i lavacri dell' acqua sola, fintantochè cessi di reagire sopra la carta di laccamuffa arrossata.

Nel liquido alcalino filtrato, l' acido silicico che stavvi disciolto può separarsi mediante una soluzione ammoniacale d' ossido di zinco. Questa ha la proprietà di precipitare in doppio silicato insolubile l' acido silicico. — Pertanto, filtrato il liquido e unite ad esso le acque dei lavacri, precipiterassi il fluoro mediante il cloruro di calcio. — Potrebbesi ancora precipitare l' acido silicico già disciolto, mediante il cloruro d'ammonio, e dopo la filtrazione, precipitare la residuale piccola quantità dell' acido silicico, mediante la precitata soluzione ammoniacale d' ossido zincico; il resto come dicemmo.

Avvertenza

Fa d'uopo aggiungere nell'uno o nell'altro caso tanta soluzione ammoniacale di zinco che più non si formi precipitato; — ed è conveniente di evaporare la massa a bagno-maria fino a secchezza. L' acqua con la quale si tratta il residuo lascia indisciolti l'ossido di zinco

e la silice, ed il liquido filtrato contiene la totalità del fluoro come fluoruro di sodio, oltre a carbonato di soda.

Egli è evidente che il cloruro di calcio provoca la separazione del fluoruro insolubile, e del carbonato di calce. Questo misto di sali si raccoglie sopra di un filtro, si lava, si fa disseccare, si calcina, e poi bruciasi nei soliti modi lo stesso filtro. Il prodotto complesso calcinato, e non importa pesato, trattasi in una capsula di platino con dell'acido acetico il quale decompone il carbonato calcareo, senza attaccare sensibilmente il fluoruro. Fassi disseccare il miscuglio a bagno-maria fino alla cessazione dei vapori acetici, e quindi si tratta la massa con acqua calda la quale scioglie lo acetato calcareo, e lascia insoluto il fluoruro. La presenza dei cloruri non fa impedimento alla buona applicazione di questo processo.

P: 100 di Fluoruro constano di { *Calcio* . . 51,28 ; *Fluoro* . . 48,72 }

Il fluoruro di calcio è inalterabile pel riscaldamento, intervenga l'aria, o si escluda. A rosso si fonde, e se vi acceda l'aria *umida*, parzialmente e lentamente si decompone in acido fluoridrico, e in calce.

Parecchi silicati contenenti del fluoro, come la mica, la tormalina e simili, perdono del fluoruro di silicio quando si scaldano soli.

CIANOGENO — E CIANIFERI

CIANOGENO . . . . } C Az } = Cy } Mol: = 52
AZOTURO DI CARBONIO } C Az } = Cy }

Densità a paragone dell'aria . . = 1,806
Densità a paragone idrogeno . = 25,43
Liquida a — 30 — Cristalli: a . . = 34,4

Generalità

Esiste tra il cianogeno, il cloro, il bromo, lo jodio e il fluoro un rapporto sì grande di analogia che non potrebbe la storia comunque sommaria, di questo corpo,

altrove essere esposta. Lo idrogeno, per es:, forma col cianogeno un idroacido, simile chimicamente agli idroacidi dei corpi alogeni mentovati. Reagendo il cianogeno sugli ossidi alcalini disciolti, li decompone somministrando come per es: il cloro, l'jodio ed il bromo, un cianuro e un cianato.

Finalmente, i cianuri metallici sono similissimi ed *isomorfi* coi cloruri, bromuri, joduri, e fluoruri corrispondenti.

Il Cianogeno è un corpo gassoso resultante dalla combinazione di 2 volumi di vapore di carbonio e 2 volumi d'azoto condensati in 2 soli volumi di gas.

Se introduconsi dentro un eudiometro a mercurio, 2 volumi di gas cianogeno e 4 volumi di ossigeno, e facciasi scoccar la scintilla a traverso il miscuglio, questo splende di luce azzurra ed il volume non cangia. — La potassa assorbendo quindi l'acido carbonico formato, riduce i 6 volumi del misto a 2. — Se ne deduce che formaronsi:

4 Volumi di gas carbonico	C:	46,15
2 Volumi di azoto si isolarono . . .	Az:	53,85
2 Volumi di Cianog: constano di {	Carbonio	2
	Azoto	2

Caratteri. — Il gas cianogeno è invisibile, aeriforme, dotato di penetrantissimo e fetido odore irritante gli occhi e l'olfatto. Premuto da 3 o 4 atmosfere si converte in liquido scolorito. L'acqua ne scioglie 4 $^1/_2$ volte il proprio volume, l'alcool 23. — Entrambe queste soluzioni partecipano dell'odore forte, e del sapore disgustoso e piccante proprj del gas cianogeno. Niuna di tali soluzioni conservasi inalterata. Quella acquosa diventa ben presto bruna, deponendo dei fiocchi d'acido azulmico, mentre che il liquido trovasi contenere dell'acido carbonico, dell'acido prussico, dell'ammoniaca. dell'urèa, e dell'ossalato ammonico.

Esperienze

Cianogeno — Acido Cianidrico — Cianati

Preparazione e Ricerche differenziali

Lo studioso può proporsi la preparazione di un cianuro metallico, atto a fornire cianogeno per lo studio pratico delle sue proprietà, per es: il cianuro mercurico.

Prendasi	*Biossido di mercurio.* . . .	*Gram:*	9
	Azzurro di Berlino $(FeCy^3)^3(Fe^2)_2$	»	12
	Acqua stillata	*circa*	200

Il miscuglio del biossido e dello azzurro sia polverizzatissimo — facciasi bollire a scolorazione dell'azzurro — si filtri — si lavi il residuo — finchè il liquido che passa più non annerisca col solfido idrico, lo che indicherebbe che non tutto il cianuro venne asportato.

Il liquido concentrerassi fino a 30 o 40 grammi circa, ovvero finchè si vegga formarsi una pellicola cristallina alla sua superficie. — Puossi anco tirare a secchezza, ma cautamente così, che non si decomponga.

Il residuo è $HgCy^2$ *(cianuro di mercurio).* Supposto che sia perfettamente asciutto ed in massa, o in cristalli, pongasi in un matraccetto bene asciutto e munito di un tubo sottile adatto alla conduzione dei gas, e vi si scaldi con precauzione.

Esame del gas:

a - Il gas ha odore caratteristico — si fiuti con precauzione al tubo di uscita, inquantochè il cianogeno produce spranga dolorosa alla testa, e stordimento, se nello esperimento si ecceda;

b - Arde con fiamma violacea, caratteristica;

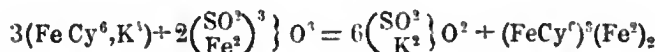
c - Si scioglie bene assai nell'acqua — si agiti di tanto in tanto l'acqua di un saggiuolo col gas che vi gorgoglia a traverso;

d - È assorbito dalla potassa facilmente, e completamente; facciasi la esperienza operando sopra il mercurio con tubo pieno di gas in cui si aggiunga poscia potassa, e si agiti forte chiudendo il tubo col pollice;

e - Il gas, la potassa ed un sale di ferro (percloruro, o persolfato) rigenerano il blu di Prussia.

Lo studioso si industri a riprodurre questa esperienza. Avvertasi che il Blu non può prodursi in liquori alcalini, ma sibbene neutri, o preferibilmente acidi d'acido cloroidrico, puro:

Reazione



$$3(\mathrm{Fe\,Cy^6,K^4}) + 2\left(\begin{matrix}\mathrm{SO^2}\\ \mathrm{Fe^2}\end{matrix}\right)^3 \Big\}\, \mathrm{O^4} = 6\left(\begin{matrix}\mathrm{SO^2}\\ \mathrm{K^2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2} + (\mathrm{FeCy^6})^3(\mathrm{Fe^2})_2$$

Prussiato — Persolfato ferrico — Solfato K — Blu di Prussia

Cianuri metallici — Origine

Si possono ottenere i cianuri:

a - Per azione diretta del cianogeno sui metalli (cianuri di potassio, di sodio, etc.).

b - Scaldando il metallo in una corrente d'acido cianoidrico. (Svolgesi dell' idrogeno).

c - Per reazione tra il cianogeno e gli idrati, o i carbonati alcalini. (Formasi cianuro e cianato).

d - Per azione diretta dell' acido cianoidrico, e degli idrati metallici.

e - Per formazione diretta del cianogeno mediante l'azoto dell'aria sul carbone arroventato, e potassifero.

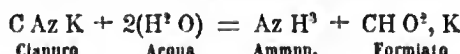
f - Finalmente molti cianuri ottengonsi per doppia scomposizione in virtù della loro insolubilità.

Proprietà generali

La maggior parte dei cianuri dei metalli pesanti *(mercurio, argento, etc.)* non sono decomposti dagli ossiacidi diluiti, ma lo sono dall'acido azotico concentrato e bollente. — Gli idroacidi, cloroidrico e solfoidrico generano al contrario con essi, cloruri, o solfuri, ed acido cianoidrico.— I cianuri dei metalli facilmente riducibili, scaldati, risolvonsi in cianogeno ed in metalli: i cianuri dei metalli irriducibili spontaneamente, come il ferro, convertonsi pel calore in azoto, ed in carburo metallico. — Il solo riscaldamento non decompone i cianuri alcalini, se ne

subiscano gli effetti fuori del contatto dell'aria e dell'acqua atmosferica.

Se questa influisca, cioè l'acqua comecchè sia, decompongonsi in generale. — I cianuri alcalini convertonsi in ammoniaca, e formiato, giusta la reazione:



$$\underset{\text{Cianuro}}{C\,Az\,K} + \underset{\text{Acqua}}{2(H^2O)} = \underset{\text{Ammon.}}{Az\,H^3} + \underset{\text{Formiato}}{CH\,O^2, K}$$

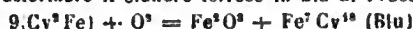
Lo Azotato d'argento produce nella soluzione dei cianuri solubili (che sono pochi, e principali quelli alcalini) un precipitato di cianuro d'argento, bianco, somigliante al cloruro, insolubile nell'acqua, negli acidi, solubile nell'ammoniaca. — I cianuri solubili precipitano i sali ferrosi in bianco, ($Fe\,Cy^2$) che fassi turchiniccio per influenza o del cloro o dell'aria (1). Precipitano in azzurro carico i sali di sesquiossido; la quale reazione è veramente caratteristica tanto dei composti cianiferi, come degli ossidi superiori di ferro.

Nessun cianuro è solubile nell'etere. — Nell'alcool sciolgonsi il cianuro mercurico, e varj doppi cianuri.

I cianuri solubili *(alcalini)* sciolgono i cianuri insolubili *(metallici)* costituendo una duplice combinazione cristallizzabile per lo più. Sono combinazioni di questo genere le soluzioni che ottengonsi nei cianuri di potassio, e di sodio, dei cianuri insolubili d'oro, d'argento, di palladio, di zinco, di rame, di platino. Siffatte dissoluzioni sono incolore, o giallognole, non sono scomposte nè dai carbonati alcalini, nè dai cloruri metallici. *(V: più innanzi).*

Mescolando un cianuro doppio di potassio o di sodio con una soluzione di un altro sale metallico non alcalino, ottiensi per doppia scomposizione un precipitato in cui il potassio, o il sodio, sono sostituiti dal novello metallo, in combinazione di doppio cianuro insolubile. Per esempio il cianuro doppio di potassio e d'argento, produce misto all'acetato di piombo, dell'acetato di potassa, ed il doppio cianuro insolubile = ($Cy\,Ag \times Cy^2Pb$).

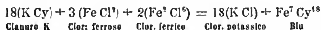
(1) Il precipitato che ottiensi non è scevro di potassio, e se si trova in presenza di un eccesso di cianuro potassico, vi si discioglie producendo il Prussiato giallo, o Ferrocianuro. — Vedi l'azione indiretta del cloro, per trasformare il cianuro ferroso in blu di Prussia.



$$9(Cy^2Fe) + O^3 = Fe^2O^3 + Fe^7Cy^{18}\ \text{(Blu)}$$

I Cianuri sono composti dotati di molta energia riduttiva. — Infatti, ottiensi il metallo ripristinato fondendo insieme del cianuro potassico con gli ossidi di piombo, di rame, di stagno, d'antimonio, mentre il cianuro si trasforma in cianato. — Tale proprietà è utilizzata assai nelle ricerche mineralogiche mediante il cannello.

Quando si mescola una dissoluzione di solfato ferroso ferrico o di cloruro ferroso e ferrico con la soluzione di un cianuro, e che in appresso aggiungesi alcun poco d'acido cloroidrico, il misto diventa azzurro.

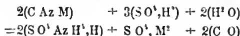


$$18(K\,Cy) + 3\,(Fe\,Cl^2) + 2(Fe^2\,Cl^6) = 18(K\,Cl) + Fe^7\,Cy^{18}$$

Cianuro K — Clor: ferroso — Clor. ferrico — Clor. potassico — Blu

Tutti i cianuri solubili rispondono a questa prova, eccetto il cianuro mercurico. — Non puossi dimostrare la natura cianifera di questo composto altrimenti, che precipitando dapprima il mercurio mediante l'acido cloroidrico e il ferro; ed aggiungendo quindi della potassa, ed ancora dell' acido cloroidrico.

I Cianuri sono decomposti dall'acido solforico concentrato, con formazione di solfato acido d'ammonio, solfato metallico, ed ossido di carbonio. (*Vedi*).



$$\begin{aligned} &2(C\,Az\,M) + 3(S\,O^4,H^2) + 2(H^2\,O) \\ &= 2(S\,O^4\,Az\,H^4,H) + S\,O^4,M^2 + 2(C\,O) \end{aligned}$$

Quando si trattano i cianuri semplici, ed anco i cianuri doppj men stabili con acido solforico e zinco, svolgesi dell' acido cianoidrico. — Siffatta reazione può utilizzarsi per l'analisi dei cianuri, inquantochè facendo assorbire dall'azotato d'argento i vapori prodotti, il peso del cianuro argentico ottenuto fornisce il dato analitico necessario alla proposta valutazione.

Noteremo finalmente circa ai cianuri in generale, che molti cloruri, bromuri, e joduri metallici insolubili, sciolgonsi in duplice combinazione nei cianuri alcalini: — e viceversa, molti cloruri, bromuri, etc: solubili, sciolgono in modo analogo molti cianuri insolubili.

Parecchi ossidi dei metalli così detti pesanti, fatti reagire a contatto con soluzioni di cianuri alcalini, conver-

dell' acido cianoidrico si aggiunge alcun poco di potassa e quindi qualche goccia di soluzione di solfato rameico, precipiterassi dell'idrato, dell' ossido, e del cianuro. — Aggiungendo allora a proporzione alcun poco d' acido cloroidrico, discioglierassi l' idrato rameico, ed il cianuro resterà sospeso nel liquido. — Bada, che la presenza del-l' jodio producendo il medesimo effetto, può indurre in errore.

3° - L'Acido picrico reagisce caratteristicamente a contatto dei cianuri, (non dell' acido cianoidrico solo). — Se al liquido sospetto di contenere acido prussico, aggiungasi alcun poco di potassa (tanta da neutralizzarlo) e successivamente dell'acido picrico sciolto, manifesterassi dopo alcuni istanti una intensa, e caratteristica colorazione in rosso di sangue. — La soluzione picrica preparasi opportunamente nella proporzione di p. 1 d' acido, e p. 250 d' acqua. — Dopo avere scaldato il misto picrico, e cianurico, si agiti a contatto dell' aria; il raffreddamento rende poi ben manifesto il fenomeno.

4° - Una delle più squisite reazioni per dimostrare l'acido cianoidrico, (se sia ben condotta) è la seguente:

Al liquido cianoidrico posto dentro un vetro da orologio, aggiungasi una qualche goccia di solfidrato ammonico, ed il misto si scaldi fintantochè appaja discolorato. Allora, possono aversi per contatto con tale residuo, mediante:

a - Il Persolfato ferrico — colorazione rossa di sangue

b - { L'Acido solforoso ed / Il Solfato rameico } un precipitato bianco

Il primo fenomeno debbesi al solfocianato di ferro che ha colore rosso di sangue. — Il secondo debbesi al solfocianato di rame, bianco, insolubile, etc.

Constatazione del grado di concentrazione di un Acido prussico

Esperienze

Nell'interesse della medicina e della tossicologia, la proposta verificazione può avere una grande importanza.

1ª - Si versi dentro un piccolo vaso situato sul piatto di una bilancia, una certa quantità di soluzione diluita d'azotato d' argento, indi postala in equilibrio, si affonda in essa un peso dato dell' acido cianoidrico da essere esaminato; (*per es. un grammo o* 2). Lo azotato d' argento debbe essere in eccesso rispetto all' acido affuso. Il cianuro bianco, caseiforme che si precipita, verrà separato per filtrazione, lavato, ed asciutto perfettamente: Il suo peso fornisce il peso dell' acido cianoidrico, ritenendo che

Cianuro d' argento secco . .	P. 1,000 —	P. 5
Equivale ad Acido anidro .	» 0,203 —	» 1

2ª - Ancora si ottiene lo intento, e più rapidamente assai, servendosi all'uopo di una soluzione graduata di azotato d' argento. — Tal soluzione si prepara mediante

Azotato cristall. fuso. . . .	*Grammi*	0.63
Acqua stillata	»	1,000

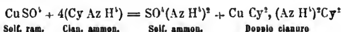
ad esatto volume di 1 litro. — Cent: cub: 1 di tal soluzione, corrisponde a 2 milligrammi d'Acido cianoidrico. — Affondi la soluzione normale contenuta in un tubo graduato, nella quantità d'acido prussico che ti piacerà esaminare, e desisti quando più non si formi precipitato, agitando volta per volta il liquido.

In pratica questo ordinariamente si vede che quando la decomposizione è compiuta, o vicinissima a compiersi, il liquido rapidamente rischiarasi.

(*Vedi pel modo d'analisi volumetrica concernente la determinazione del cianogeno ed implicitamente eziandio dell' acido prussico a Cianuro potassico*).

3ª - Il seguente procedimento conduce a resultati molto spediti ed esatti. È noto che l' ammoniaca determina a contatto delle soluzioni rameiche una bellissima colorazione celeste — Peraltro, siffatta colorazione caratteristica non intraviene, se nel liquido che si esplora esista dell' acido cianoidrico, avvegnachè formisi per sua influenza un cianuro doppio di rame e di ammonio, all' infuori dell'azione dell'ammoniaca sull' ossido di rame che potesse precipitarsi. — Fintantochè siavi acido cia-

noidrico, e siavi pure ammoniaca, l'affusione del solfato rameico disciolto non determina la colorazione sovraccennata. — Infatti:



$$CuSO^4 + 4(Cy\,Az\,H^4) = SO^4(Az\,H^4)^2 + Cu\,Cy^2, (Az\,H^4)^2Cy^2$$

Solf. ram. Cian. ammon. Solf. ammon. Doppio cianuro

Neutralizzato adunque l'acido cianoidrico, e consecutivamente ridotto in cianuro, ogni quantità di sale rameico, subitamente provoca la colorazione propria del cupro ammoniacale, ed è questo l'indizio della reazione compiuta.

La soluzione rameica volumetrica si compone di

Solfato rameico puro, cristallizz:	*Gram.*	23,09
Acqua distillata	*Litri*	1,00

ad esatto volume. — Il beccuccio che serve all'analisi è graduato per centimetri cub:, e decimi. Ognuna di tali divisioni calcolatamente corrisponde ad 1 milligrammo di acido cianoidrico.

Procederassi nella esperienza, come segue, cioè: — ad un volume prestabilito, per es. 100 centimetri cubici di un'acqua cianoidrica (se trattisi d'acido farà d'uopo diluirlo assai con un volume determinato d'acqua stillata) si aggiungerà dell'ammoniaca bene in eccesso, e consecutivamente vi si farà cadere mediante il sovradescritto beccuccio la soluzione rameica goccia a goccia, sempre agitando. — Desisterassi subito che si vegga apparire permanentemente il colore azzurro del cupro.

Il numero delle divisioni della soluzione che fu necessaria allo effetto, rappresenta altrettanti milligrammi d'acido cianoidrico; (se per es: 70, ciò vuol dire che 100 centimetri cubici del liquido cianoidrico contengono 70 milligrammi d'acido anidro).

Coi dati sovradescritti giungerassi a conoscere a quanto ascendano per 100 l'acido e l'acqua in un acido cianoidrico qualsivoglia; e sarà facile portarne le proporzioni per es: a quelle di 1 a 8 $^1/_2$ in peso come è prescritto per l'acido medicinale.

L'Acido prussico nei casi di venefioio

Ricerche chimico-legali

Generalità — ed Esperienze

Nelle ricerche medico-legali dovrassi procedere con molta sollecitudine al trattamento dei liquidi, o degli organi nei quali si crede possa constatarsi l'acido prussico. Questo trattamento in generale si riduce ad una previa acidulazione delle materie mediante qualche poco d'acido fosforico, o tartarico; (meglio quest' ultimo) e ad una ben regolata distillazione, procurando di raffreddare con diligenza il recipiente ove il prodotto va a condensarsi. Dirigendo i vapori a traverso una soluzione d'azotato d'argento contenuto dentro un apparecchio di Liebig, più sicuramente eviterassi qualunque disperdimento dell'acido, il quale per la sua grandissima volatilità prevale nelle prime porzioni del prodotto che stilla. — Il cianuro, che in caso affermativo si ottiene debbe essere separato per filtrazione, lavato, e trattato con acido azotico puro e freddo, il quale scioglierà il carbonato d' argento che potesse coesistervi, ed il cianuro rimasto indisciolto, sara lavato, seccato a 100, e pesato.

Il cianuro d' argento è solubile nell' ammoniaca, e solubile nell'acido azotico bollente. Il calore lo risolve in parte in cianogeno libero, riconoscibile, ed in argento metallico. — Prova sicura e squisitissima di sua natura è la seguente:

Dentro un piccolo tubo di vetro chiuso da un lato, del diametro di 2 a 3 millim:, è lungo 3 centimetri circa, pongasi una piccolissima quantità di potassa, e suvvi il poco cianuro di argento di cui vuolsi disporre, indi si scaldi a rosso oscuro il tubo mediante una fiaccola ad alcool. Formerassi cianuro di potassio, ed argento libero; rotto allora il tubo nel punto ove sta la materia, questa si stemprerà con poca acqua stillata dentro una capsuletta, e vi si affonderà alcuna goccia di solfato ferroso ferrico, e d' acido cloroidrico.

Se il precipitato era cianuro, lo azzurro di Berlino subito si farà manifesto.

Ancora è da sperimentare come segue: — Pongasi dentro un piccolo tubo chiuso da un lato, un poco del cianuro d'argento, ben secco, e misto con esso dell'jodio, in quantità un poco minore di quella del sale d'argento, indi si scaldi moderatamente. — Sublimerassi dello joduro di cianogeno in aghi bianchi piumosi, se veramente il composto ottenuto nella distillazione sia di cianuro. — (Basta anche 1 milligrammo allo effetto).

Secondo Schönbein puossi avere la dimostrazione della presenza dell'acido prussico nel sangue, mescolandovi alcun poco di acqua ossigenata (biossido di idrogeno). — Per es: affermava egli che unendo insieme 50 gram: di sangue defibrinato, con 450 gram: d'acqua, e 0,005 d'acido cianoidrico, se a cosiffatto misto, (ed eziandio ad uno simile ma non contenente che $^1/_{800000}$ di acido) si aggiunga una certa quantità di biossido idrico, svilupperassi una decisa colorazione in bruno. — Certamente, non si vorrebbe affermare in giudizio la presenza dell'acido prussico per questo solo segno; ma il fenomeno della colorazione è sensibilissimo e vero, ed unito alle prove sopra descritte, e segnatamente a quelle della produzione del blu di Prussia, può dare argomento ad una irrefragabile conclusione.

Quando si tratti di materie organiche, le quali abbiano già incominciato a subire un processo fermentativo, prima di procedere alla distillazione si dovranno mescolare a qualche poco di acido solforico onde scomporre, se mai si fosse formata, una qualsivoglia combinazione tra l'acido prussico e l'ammoniaca.

Ma in questo caso è da vedere sempre accuratamente se tra i prodotti della distillazione non siavi pure dell'acido cloroidrico, per avventura proveniente dai cloruri normali dell'organismo in parte scomposti dall'acido solforico. — Ed è perciò che consigliamo di attenersi quando che sia, all'uso dell'acido tartarico cui di sopra accennammo.

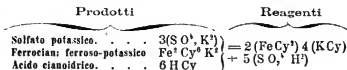
Cianuri doppj. — Ferro cianuri etc.

Generalità

I cianuri semplici insolubili nell'acqua come gia venne avvertito, sciolgonsi agevolmente nei cianuri alcalini, costituendo dei doppj cianuri solubili, ed anco spesso cristallizzabili. — Ora, di siffatti cianuri havvene una serie difficilmente decomponibile, ed un altra che facilmente è risoluta dagli agenti di decomposizione ne' suoi principj fondamentali.

Di contro alle soluzioni saline della maggior parte dei metalli, sì l' una che l'altra categoria di cianuri subisce la duplice scomposizione, scambiandosi il potassio o il sodio pel metallo della soluzione salina.

Sotto la influenza degli acidi minerali, i cianuri più stabili scompongonsi, ma il più delle volte, incompletamente. — Un esempio di questo modo si vede dall' azione esercitata dall'acido solforico sul doppio cianuro di potassio, e di ferro — *(Prussiato)* il quale invece di risolversi in solfato potassico, solfato ferrico, ed acido clanidrico, si riduce in



Prodotti		Reagenti
Solfato potassico. . . .	$3(SO^4, K^2)$	$= 2(FeCy^2)\,4(KCy)$
Ferrocian: ferroso-potassico	$Fe^2\,Cy^6\,K^2$	$+ 5(SO,^4\,H^2)$
Acido cianoidrico. . . .	$6\,HCy$	

Generalmente, sebbene non punto necessariamente, ammettesi che nei cianuri dotati di cosiffatta stabilità, esista il metallo-alcalino in intima unione con un radicale composto formato dal metallo pesante, e dal cianogeno. — Per esempio nel doppio cianuro ferro-potassico, ritiensi esistere il radicale *Ferrocianogeno* $= (Fe\,Cy^6)$ tetratomico, avvegnachè due delle atomicità del ferro, sieno neutralizzate da 2 di cianogeno, sicchè 4 ne rimangono pur sempre in funzione. — Laonde si simboleggia il prussiato potassico quale un ferrocianuro $= (FeCy^6)^{iv}\,K^4$ e similmente gli altri.

Ammettonsi pertanto i radicali complessi e i composti;

Ferrocianogeno	=	$(Fe\ Cy^6)^{IV}$
Ferrocianuro potassico	=	$(Fe\ Cy^6)^{IV}\ K^4$
Ferrocianuro ferrico / Blu di Prussia	=	$2(Fe\ Cy^6)^3\ (Fe^2)^2$
Ferricianogeno	=	$(Fe\ Cy^{12})^{VI}\ K^6$
Acido ferricianidrico	=	$(Fe^2\ Cy^{12})^{VI}\ H^6$
Ferricianuri.	=	$(Fe^2\ Cy^{12})^{VI}\ K^6$
Cobalticianogeno	=	$(Co^2\ Cy^{12})^{VI}$
Cobalticianuro potassico	=	$(Co^2\ Cy^{12})^{VI}\ K^6$
Platinocianogeno	=	$(Pt\ Cy^4)''$
Platinocianuri.	=	$(Pt\ Cy^4)''\ Me^2$
Platinocianuro d'ammonio	=	$(Pt\ Cy^4)\ (Az\ H^4)^2$
Acido platinocianidrico	=	$(Pt\ Cy^4)\ H^2$

(Vedi per illustrazioni ulteriori ai casi speciali e cioè ai composti metallici, cui riferisconsi).

Cianuri e Ferrocianuri

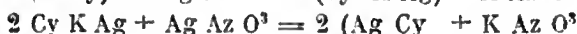
Valutazioni volumetriche.

Quando si versa nella soluzione di un cianuro alcalino, una soluzione di azotato d'argento, sempre agitando, vedesi il precipitato di cianuro d'argento che subitamente si forma, volta a volta sparire, fintantochè proseguendosi l'aggiunta dello azotato d'argento, il precipitato rimane.

Tal reazione è dovuta alla prima formazione di un doppio cianuro solubile, il quale successivamente decomponendosi, si residua in solo cianuro, giusta le seguenti espressioni:



$$2\ (K\ Cy)\ +\ Ag\ Az\ O^3 = (Cy^2\ K\ Ag) + K\ Az\ O^3$$



$$2\ Cy\ K\ Ag + Ag\ Az\ O^3 = 2\ (Ag\ Cy\ \ +\ K\ Az\ O^3$$

Se dunque è nota la equivalenza dello azotato d'argento puossi dalla quantità della soluzione argomentare la quantità del cianuro. — 1 molecola di azotato d'argento, o 1 atomo di Ag, è lo equivalente di 2 molecole di cianogeno.

La soluzione normale dello azotato d' argento è quella decinormale che già precedentemente indicammo, cioè si compone di:

Azotato d' argento fuso . .	*Grammi*	16,99
Acqua distillata.	*Cent: Cub:*	1000

a misura esatta di 1 litro.

1 Centim: cub: è =	Cianogeno. . .	0,0052
	Acido prussico .	0,0054
	Cianuro di potassio	0,0130

Pratica del processo.

Si pesa del proposto cianuro potassico grammi 1,30 e si discioglie nell' acqua stillata, quindi si aggiunge la soluzione dello azotato d'argento sempre agitando, fintantochè si veda apparire il permanente precipitato. — Ora, dato che per esempio nello esperimento sovra descritto sieno occorsi alla produzione del permanente precipitato, cent: cub: 58, (o quanto altro) se ne dedurrà che il cianuro analizzato contiene effettivamente p. 58 per 100 di puro cianuro.

Siffatto procedimento è pure applicabile all'analisi delle semplici soluzioni cianoidriche o prussiche; e solo fa d'uopo in tal caso renderle previamente alcaline, affinchè lo effetto si compia secondo le norme sovraccennate. — Lo esperimento con soluzioni d' acido cianoidrico, con l'acqua di lauro ceraso e simili, fassi cadere sopra cent: cubici 5, 4; e se trattasi di liquidi contenenti minima proporzione d'acido prussico, occorre operare sopra quantità 10, o 100 volte maggiore, a seconda. — Perchè la soluzione dello azotato rappresenti per es. 1 per 100 di acido cianoidrico anidro, farebbe d'uopo prenderne cent: cub: 0,54; ma tal quantità è troppo esigua perchè si possa misurare accuratamente, e quindi giova far cadere lo esperimento sopra una quantità 10 volte maggiore, e cioè sopra cent: cub: 5, 4, ed il resultato ottenuto dividesi per 10, in guisa che se per ipotesi fossero occorsi cent: cub: 42,5 della soluzione argentica, se ne dedurrebbe che l'acido proposto contiene 4,25 per 100 (e non 42,5) d'acido prussico. Similmente

si procederebbe dividendo il resultato per 100, se operassimo sopra dell'acqua di lauro ceraso o simili.

Metodo dello Jodio

Quando si versa una soluzione di jodio nella soluzione di un cianuro alcalino, lo jodio misuratamente sparisce, inquantochè decompone il cianuro, e si sostituisce al cianogeno, nel tempo istesso che una successiva quantità di jodio atomo per atomo si unisce al cianogeno libero formando un joduro incoloro. La reazione puossi esprimere nel modo seguente, cioè:



$$Cy\ K + 2\ J = K\ J + Cy\ J$$

Parti 65 di cianuro potassico vogliono conseguentemente due atomi di jodio = 245; — e con molta approssimazione può dirsi che 4 parti di jodio in peso equivalgano a p: 1 di cianuro potassico. — Il compimento della reazione è indicato dal subito colorarsi in giallastro il misto che vassi formando per lo jodio appena appena eccedente.

Se non che, questo per lo più si verifica cioè che se il cianuro potassico del commercio contiene della potassa libera, o del carbonato potassico, e l'uno e l'altro di questi estranei composti assorbe a sua volta proporzionatamente dello jodio, e quindi si può attribuire alla bontà del cianuro, quello che è effetto della sua impurità. — Infatti:



$$\underset{\text{Idrat: potass:}}{K^6\,H^6\,O^6} + \underset{\text{Jodio}}{I^6} = \underset{\text{Jodio pot:}}{K^5\,I^5} + \underset{\text{Jodat: pot:}}{I\,O^3\,K} + \underset{\text{Acqua}}{H^3\,O^3}$$

Conseguentemente fa d'uopo neutralizzare questa estranea alcalinità del cianuro, aggiungendo alla sua soluzione una certa quantità di acqua carica d'acido carbonico *(Acqua gassosa)*. — L'acido carbonico riduce pertanto la potassa libera per avventura esistente, in bicarbonato, il quale non esercita effetto sullo jodio.

La soluzione jodifera reagente è quella decinormale già precedentemente descritta, vale a dire consta di

Jodio purissimo	*Grammi*	12,7	a soluzione
Joduro di potassio . . .	»	18.	
Acqua stillata	*Cent: Cub:*	25,0	

e si riduce definitivamente ad un 1 litro.

Pratica del processo.

Si pesano 5 grammi di Cianuro dl potassio e si sciolgono in 500 cent: cub: d' acqua, e quindi di tal soluzione si prendono con una pipetta graduata o altrimenti, 10 centimetri cub: che è quanto dire grammi 0,1 del cianuro impiegato, e si diluisce in circa $^1/_4$ di litro d' acqua cui si aggiunge ulteriormente dell' acqua gassosa come fu detto; e finalmente procedesi al saggio versandovi la soluzione dello jodio fintantochè un colore giallo permanente siasi prodotto nel misto. — Supponendo che sieno occorsi cent: cub: 25,5, dovrassi tal cifra moltiplicare per 0,003255, lo che dà 0,083 come la espressione della quantità del vero cianuro esistente in grammi 0,1 del sale posto in esame, ovvero 83 per 100 di cianuro effettivo — Inquantochè;

Cent: Cub: 1 *di soluz*: *jodifera* = 0,003255 *di* KCy

Ferrocianuro potassico — Prussiato giallo $(FeCy^6)K^4$

Valutazione volumetrica

Il permanganato di potassa converte il ferrocianuro giallo in ferricianido = $(Fe^2\,Cy^{12})\,K^6$, o prussiato rosso. — Il fine della esperienza è indicato dalla scomparsa del color giallo naturale della soluzione di ferrocianuro, o veramente dal suo trasmutarsi nel color giallo-verdognolo dell' azotato d' urano, — dopo di che, l' aggiunta della più piccola quantità di permanganato, determina la colorazione rossigna che caratterizza il lieve eccesso del reagente manganico. — Occorre ancora vedere nello esperimento una qualche torbidezza del misto, e questa pure è segno della compiuta trasformazione.

Se la soluzione del permanganato è decinormale, ossia se fu graduata per modo che 17,85 cent: cubici di essa, bastino appunto a perossidare 1 decigrammo di ferro metallico, la sua equivalenza è tale che

1 *C: Cub: corrisponde a Gr:* 0,042244 *di* $(Fe\,Cy^6)\,K^4$

Del resto puossi graduare la soluzione permanganica servendosi dello stesso prussiato potassico, del quale

preparasi una soluzione normale nelle seguenti proporzioni, cioè:

Prussiato puro cristalli: . .	*Grammi*	20	1 Litro
Acqua stillata	*C: Cub:*	1000	
1 *C: cub: contiene Prussiato*	*Grammi*	0,020	

Procederassi allo esperimento sovraccennato dentro una capsula di porcellana bianca, ovvero dentro un bicchiere posto su della carta bianca, — cent: cub: 10 delle soluzione prussiatica precitata, si diluiranno con 250 cent: cub: d'acqua, acidulerassi quindi decisamente con acido solforico, e vi si verserà la soluzione permanganica fino allo effetto della suddetta colorazione ametistica. — Per questo modo si gradua il permanganato — e puossi applicarlo allo esame di un prussiato commerciale, sciogliendo del supposto sale una frazione decimale sulle basi dello esperimento suddetto.

Ferricianuro, o Prussiato rosso

Valutazione volumetrica

La valutazione volumetrica di questo sale può essere ridotta ad una determinazione di jodio, mediante lo iposolfito di sodio. — Infatti; quando dello joduro di potassio, insiememente a del ferrocianido, o prussiato rosso, vengono commisti ad una certa quantità di acido cloroidrico, dello jodio è fatto libero, proporzionatamente al ferrocianuro modificato. — Questo fatto fondamentale, nella esperienza vuolsi correggere come segue, cioè:

1° - Sciogliesi il Ferricianuro nell'acqua;
2° - Vi si aggiunge dello Joduro di potassio cristallizzato;
3° - Si acidula con Acido cloroidrico q: occorre;
4° - Vi si unisce in eccesso del Solfato di zinco disciolto.

Dopo alquanti minuti necessarj a che la reazione si compia, neutralizzerassi lo eccesso dell'acido cloroidrico con del carbonato di soda, così che questo sale di pochissimo ecceda.

2 molecole di ferricianido di zinco, reagiscono sopra 2 molecole di joduro potassico, producendone 3 di ferro-

cianuro di zinco etc. etc. — e 2 di jodio che è posto in libertà, e che si dee valutare mediante lo iposolfito di sodio e la colla d'amido nei modi che più volte esponemmo *(V: Jodio — Cloro etc. pag. 734)*.

1 *C: cub: di Iposolfito = Ferricianido. Gr.* 0,032933

Ancora puossi valutare quantitativamente il ferricianuro, riducendolo in ferrocianido, e questo determinando nel modo che fu descritto, cioè mdiante il permanganato.

A questo effetto, il ferricianuro proposto scioglierassi nell'acqua stillata, e si farà bollire con un eccesso di potassa, o di soda, aggiungendo al misto via via del protosolfato di ferro, fintantochè il precipitato che vassi formando sia nero. *(Ossido di ferro magnetico)*. — Diluirassi allora la soluzione per es: fino a 300 cent: cub:, e si filtrerà. Finalmente, le esperimento fassi cadere sopra, 50, o 100 cent: cubici ai quali si aggiunge dell'acido solforico, e quindi la soluzione del permanganato, conforme fu detto.

P: 100 *di Ferrocianuro* = P: 155,91 *di Prussiato rosso*

mol: 422,44 $(Cy^6Fe)K^4 + 3(H^2O)$ *mol:* 658 di $(Fe^2Cy^{12})K^6$

Valutazione del Cianogeno

nei misti di Cloro, Bromo, Jodio, etc.

Lo azotato d'argento precipita completamente in un misto di cloruro, bromuro, joduro, e cianuro d'argento, gli alogeni summentovati, sieno essi in condizione di acido ovvero di sale. — La valutazione quantitativa da un misto siffatto si scinde in due operazioni, molto distinte, e cioè:

1° - Valutasi il cianogeno per analisi elementare;

2° - Valutansi gli alogeni nel modo descritto.

Determinato il peso del complessivo sale d'argento *(cloruro, bromuro, cianuro etc.)*, e valutato il cianogeno mediante l'analisi organica di una parte definita di questo misto, se ne deduce il peso complessivo residuale, e si analizza nei soliti modi.

Ancora puossi precipitare il misto dei varj aloidi con la soluzione dello argento, ed averne così il complessivo peso; — e d'altra parte, in un volume definito della

proposta soluzione puossi valutare volumetricamente il cianogeno mediante lo azotato d'argento, il quale nelle soluzioni alcaline dei composti sovraccenati non determina precipitazione permanente del cianuro d'argento, se non quando la totalità del cianogeno è passata allo stato di doppio cianuro di potassio e d'argento. (*Vedi in precedenza)*:

Ovvero, valutasi pure volumetricamente il cianogeno nella soluzione mista suddetta, mediante la soluzione normale dello jodio, appunto come già altrove esponemmo.

Finalmente, puossi precipitare la soluzione mista di tutti o di alcuni degli aloidi summentovati (quelli del caso) mediante lo azotato d'argento, ed il precipitato complesso asciugar bene a + 100 gradi e pesarlo: — Tutto qunsto precipitato, o parte alcuna definita di esso si decompone per riscaldamento dentro un crogiuolo di porcellana. Quanto havvi di cianuro per tal guisa si decompone, e non resta che distaccare la massa fusa dal crogiuolo, ponendola dentro un bicchiere con una laminetta di zinco a contatto, e dell' acido solforico puro diluito.— Si separa per filtrazione lo argento metallico ed il paracianuro d'argento, e nel liquore filtrato abbiamo allora residuati il cloro, il bromo, e lo jodio, da valutarsi complessivamente o distintamente nei modi sopra descritti. — La differenza dei precipitati d'argento, cioè del 1° complessivo, e del 2° dopo la decomposizione del cianuro, rappresenta appunto il peso del cianuro d'argento, ed implicitamente il cianogeno.

RADICALI METALLICI O PSEUDO-METALLICI

I varj radicali metallici o pseudo-metallici sui composti dei quali possono più opportunamente cadere le

esercitazioni analitiche di laboratorio, o le ricerche concernenti le industrie, od il fòro, sono i seguenti, cioè:

Arsenico	— Antimonio	Ferro	— Manganese
Alluminio	— Argento	Mercurio	— Nikel
Ammonio	— Bario	Magnesio	— Piombo
Bismuto	— Calcio	Potassio	— Litio
Cadmio	— Cobalto	Jodio	— Rame
Cromo	— Platino — Oro	Stronzio	— Stagno — Zinco

In ordine al modo di comportarsi essenzialmente diverso delle soluzioni salino-acide di questi metalli, coi seguenti reattivi, cioè col

1 - Solfido Idrico $= H^2 S$
2 - Solfido Ammonico $= (Az H^4)^2 S$

possono suddividersi in 3 gruppi principali, e cioè:

1⁰ - Di Soluzioni precipitabili dal Solfido idrico;

2⁰ - Di Soluzioni precipitabili dal Solfido ammonico e non dal solfido idrico;

3⁰ - Di Soluzioni non precipitabili nè dall' uno nè dall' altro reagente.

1° Gruppo — Precipitabili dal Solfido idrico	Arsenico —	Oro
	Antimonio —	Platino
	Bismuto —	Iridio
	Cadmio —	Molibdeno
	Mercurio —	Palladio
	Stagno —	Osmio
	Argento —	Rodio
	Rame —	Rutenio
	Piombo —	
2° Gruppo — Precipitabili dal solfido ammonico non dal Solfido Idrico	Nickel —	Zinco
	Cobalto —	Uranio
	Manganese —	Niobio
	Ferro —	Cerio
	Cromo —	Didimio etc.
	Alluminio —	

3° Gruppo Non precipitabili nè dai solfido idrico nè dai solfuro ammon:			
	Bario	—	Litio
	Stronzio	—	Sodio
	Calcio	—	Ammonio
	Magnesio	—	Potassio

Siffatti gruppi possono ulteriormente suddividersi in secondarie sezioni, delle quali opportunamente dirassi in appresso.

Avvertenze generali — e Metodo analitico

Concernenti le condizioni in cui deve trovarsi la soluzione che debbesi assoggettare alla investigazione analitica.

Gruppo 1°

Soluzione di			
	Stagno	— Arsenico	— Antimonio
	Bismuto	— Mercurio	— Piombo
	Argento	— Rame	— Cadmio
	Oro	— Platino	— Palladio etc. etc.

Possono darsi i seguenti casi, cioè:

1° – La soluzione metallica di questo gruppo, è acquosa;
2° – La soluzione è acida d'acido azotico;
3° – La soluzione è cloroidrica;
4° – La soluzione è alcalina.

1° – *Se fosse acquosa semplicemente*, debbesi acidulare con poche gocce d'acido cloroidrico. — Così preparato può sottoporsi alla corrente dell'idrogeno solforato.

Intanto osserviamo che l'aggiunta dell'acido cloroidrico può avere indotto un precipitato.

costituito da		
	Cloruro d'argento . . .	$= Ag\ Ch$
	Sotto cloruro di mercurio .	$= Hg^2Ch^2$
	Cloruro di piombo . . .	$= Pb\ Ch^2$

Ma il cloruro d'argento è solubile nell'ammoniaca — il cloruro mercuriale è annerito dall'ammoniaca — il cloruro di piombo non è modificato dall'ammoniaca, ma si discioglie bene nell'acqua calda, riprecipitandosi cristallizzato per raffreddamento.

NB. — I casi sopranotati non possono verificarsi in soluzioni cloroidriche.

2° - *Se la soluzione è acida d' acido azotico,* e sia concentrata molto, l' aggiunta dell' acqua necessaria a diluirla, può determinare la formazione di un precipitato di sottosale bismutico, o di un sottosale mercuriale.

Entrambi siffatti precipitati sono anneriti dal Solfido idrico. — Sciolgonsi entrambi nell'acido cloroidrico.

Regola generale. — Lo eccesso dell'acido azotico debbe sempre eliminarsi per evaporazione da un liquido che vuolsi cimentare col solfido idrico. — Il residuo della evaporazione, trattasi con acido cloroidrico, e così tutto l' acido azotico può pel successivo riscaldamento, scomporsi ed eliminarsi.

3° - *La soluzione è cloroidrica.* — Se troppo concentrata può vedersi precipitato in essa il cloruro di piombo cristallizzato.

L'aggiunta dell' acqua copiosa, lo farebbe sparire.

Il cloruro di bario può similmente precipitarsi dalle soluzioni acide troppo; ma l' acqua prestamente lo scioglierebbe.

Lo eccesso dell' acido può eliminarsi dalla soluzione summentovata, ovvero puossi attenuarne molto lo effetto contrario alle reazioni.

a - Per evaporazione;
b - Per neutralizzazione con ammoniaca;
c - Per diluzione con acqua stillata.

a - La evaporazione si spinge cautamente fino a scarso volume del liquido; indi si diluisce;

b - La neutralizzazione non debbe spingersi fino alla scomparsa della reazione acida del liquido. — Se questo avvenisse, di nuovo moderatamente dovrebbesi acidulare;

c - La diluzione fassi con acqua stillata. — Ora può vedersi (per altro non sempre) per questa aggiunta

precipitarsi in bianco dell' { Ossicloruro antimonico $= SbOCl$
Ossicloruro bismutico $= BiOCl$

Ora, il primo è solubile nell'acido tartarico, e la soluzione è precipitata in rosso-rancio dal solfido idrico.

Per converso, il precipitato bismutico non è disciolto dall'acido tartarico: — l'idrogeno solforato l'annerisce.

4° - *La soluzione è alcalina.*

L'acidificazione del liquido (che è d'altronde condizione essenziale per prepararlo alla corrente del solfido idrico,) nella più comprensiva ipotesi, e cioè anco al di là dei corpi cui sopra accennammo, può determinare

un intorbidamento	**Zolfo**	— **Allumina**
o	**Acido silicico**	— **Acido benzoico**
un precipitato di	**Acido borico**	— **Acido molibdico**
	Acido antimonico	— **Cianuro o cianido**
	Solfido o solfuro	— **Antimonico etc.**

Infatti, lo zolfo, l'acido silicico, l'acido borico, gli acidi dell'antimonio, l'allumina etc. sono facilmente solubili in liquidi alcalini. — Lo sono pure alcuni cianuri, ed alcuni solfidi.

Il precipitato debbe essere raccolto, ed esaminato.

Lo *Zolfo* è direttamente riconoscibile a'suoi caratteri.

L' *Acido borico* è sciolto dall'alcool, che indi brucia con fiamma verdognola *(Vedi)*.

Gli *Acidi dell' antimonio* sciolgonsi nell' acido tartarico, e la soluzione è precipitata in rosso-rancio dal solfido idrico gassoso o disciolto.

L'*Acido benzoico*, (raro) è volatile, e sublimabile — L'alcool lo scioglie etc. *(Vedi)*.

Un solfuro discioglierassi nell'acido cloroidrico, e la soluzione si potrà riunire alla soluzione primitiva d'onde precipitossi. — È il caso più generale. — *(Vedi solfuri)*.

Un cianuro si decompone a secco per riscaldamento, abbandonando l'ossido, o il metallo a seconda. — L'acido cloroidrico scioglie il residuo, e la soluzione cloroidrica rientra nella generalità dei casi che verranno tra poco indicati; vale a dire comporterassi col solfido idrico in modo da determinarne la classazione e la conoscenza.

Del resto, l'acido cloroidrico scioglie, l'*allumina*, l'*acido molibdico etc.* (raro).

Riepilogo

Supponemmo di avere una soluzione della sostanza, o del misto di varie sostanze da esaminarsi, e che tal soluzione fosse:

1° - Acquosa
2° - Acida d'acido azotico
3° - Acida d'acido cloroidrico
4° - Alcalina

e risolvemmo i varj quesiti che potevano presentarsi nella preparazione del liquido, perchè fosse disposto convenientemente alla influenza del gas solfido-idrico in corrente. — Pertanto noi supponiamo adesso che la soluzione non sia altrimenti nè acida d'acido azotico, nè alcalina — ma acidulata d'acido cloroidrico, e limpida e che vi si faccia passare a traverso una corrente di solfido idrico (1).

Metalli che sono precipitati come Solfuri dalle loro soluzioni cloroidriche mediante il Solfido idrico

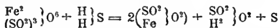
Avvertenza. — Non si sottoponga alla corrente del solfido idrico la totalità della soluzione, potendo occorrerne per successive esperienze.

Metalli	Cloruri	Solfuri	Colore
Arsenico.	As Ch^3. .	As^2S^3 . . .	giallo
Antimonio. . . .	Sb Ch^3. .	Sb^2S^3 . . .	rancio
Stagno (2). . . .	Sn Ch^2. .	Sn S . . .	bruno o giallo
Oro	Au Ch^3. .	Au^2S^3 . . .	bruno
Platino	Pt Ch^4. .	Pt S^2 . . .	bruno
Iridio	Ir Ch^2. .	Ir S . . .	bruno
Mercurio.	Hg Ch^2. .	Hg S . . .	nero
Argento	Ag Ch . .	Ag^2S . . .	nero
Piombo	Pb Ch^2. .	Pb S . . .	nero
Rame	Cu Ch^2. .	Cu S . . .	nero
Cadmio	Cd Ch^2. .	Cd S . . .	giallo
Bismuto	Br Ch^3. .	Bi^2S^3 . . .	nero
Palladio	Pd Ch . .	Pd^2S . . .	bruno
Osmio etc. . . .	Os Ch^2. .	Os S . . .	bruno

(1) Vedi quanto agli apparecchi destinati e questa operazione, pag. 405, e seg:

(2) Soluzioni stagnose — Soluzioni stagniche — Sn Ch^4

NB. — Le soluzioni dei sali ferrici (per es: il cloruro ferrico = $Fe^2 Ch^6$) sono ridotte dal solfido idrico a grado minore di composizione *(sali ferrosi)* si scoloriscono, e si deposita dello zolfo.



$$\left.\begin{matrix}Fe^2\\(SO^2)^3\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S = 2\left(\begin{matrix}SO^2\\Fe\end{matrix}\right\}O^2\Big) + \left.\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + S$$

Le soluzioni di bromo (cromati) si fanno verdi e riduconsi a contenere un sale cromico. Ancora osserverai che ti daranno

Zolfo precipitato da SH^2

Le Soluzioni contenenti	**Jodio — Cloro — Bromo** **Acido solforoso** **Acido nitroso** **Acido bromico — Jodico**	Liberi

ma questi casi riferisconsi ad un altro ordine di composti, e del resto, basta la più semplice osservazione a risolverli.

Ora, i solfuri precipitati come sopra possono suddividersi in due classi, e cioè di

A - Solubili
B - Insolubili } **nel Solfido ammoniaco**

Sono Solubili I Solfuri di	**Arsenico — Oro** **Antimonio — Platino** **Stagno — Molibdeno**
Non si disciolgono i Solfuri di	**Mercurio — Argento** **Stagno — Rame (1)** **Cadmio — Bismuto** **Palladio — Osmio etc:**

Avvertenza. — Procedi a questa separazione in ordine alla tua ricerca, siccome appresso, cioè:

1°- Il solfido idrico passato nella soluzione, sarà in eccesso, sempre (2).

(1) Se il solfido d'ammonio contiene ammoniaca libera, scioglierà qualche poco di rame.

(2) Quando la corrente del solfido idrico non è eccedente al bisogno della totale precipitazione del metallo quesito, il liquido abbenchè fortemente annerito, o ingiallito a seconda, non si schiarisce mai pel riposo, e malamente si filtra.

2° - Separato il solfuro sul fondo del liquido acidulo, questo decanta accuratamente;

3° - Sostituisci al liquido decantato una soluzione di solfido ammonico, e scalda a moderato calore.

A — Solfuri che si disciolgono

Se abbiasi un misto di parecchi dei solfuri sopranotati, il solfido-ammonico ne avrà operata la separazione, come dicemmo. — Decantata, o filtrata la nuova soluzione ammonica *(Solfuro d'ammonio)* avrai contezza della presenza dell'arsenico, dell'antimonio, dello stagno, aggiungendo alla soluzione (*a*)

(*a*) Acido cloroidrido

Si precipitano i Solfuri di	**Arsenico**	**— giallo**
	Antimonio	**— rancio**
	Stagno	**— giallo**

resteranno in soluzione cloroidrica gli altri sopranotati.

Lascia che il precipitato prodotto dall'acido cloroidrico (non troppo in eccesso) siasi raccolto sul fondo del vaso, decanta poscia il liquore, lava per decantazione il solfuro, ed in appresso agitalo e scaldalo con una soluzione di sesquicarbonato d'ammoniaca

Si scioglie	—	Il Solfuro d' Arsenico
Non si disciolgono		Lo Stagno
		L' Antimonio

B — Solfuri che non si disciolgono nel Solfido ammonico

Vedemmo che appartengono a questa serie

I Solfuri del	Mercurio	— Argento
	Piombo	— Rame
	Cadmio	— Bismuto
	Palladio	— Osmio
	Rodio	— Rutenio

1° - Avvertirai, che i *Sali mercuriosi*, a differenza dei mercurici, per poca quantità di solfido idrico, o pel contatto delle prime porzioni del gas che investono il liquido, precipitano in bianco.

2° - Poni mente altresì, che il piombo non è completamente precipitato dal solfido idrico, in soluzioni acide troppo. — Procura pertanto che il liquido sia diluito bastantemente.

3° - I solfidi platinico, osmico, palladico etc: non si precipitano che assai lentamente dalle lor soluzioni acide, mediante il solfido idrico.

Azione della Potassa.

Avvertimmo che non si dovesse sottoporre la totalità della soluzione primitiva alla corrente del solfido idrico.— Ritenendo pertanto che si abbia a disposizione parte del liquido originale, se questo contenga alcuno de' metalli sopraindicati, (suddivisione B) l'affusione della potassa precipiterà

In nero	— i sottosali di Mercurio
In giallo	— i sali mercurici
In bianco	i sali di Piombo i sali di Bismuto i sali di Cadmio
In bruno	— i sali di Argento
In azzurro	— i sali di Rame

Di questi varj precipitati (ossidi) un eccesso di

Potassa ridiscioglie	il composto di piombo non influisce sugli altri

Effetti dell'Ammoniaca

L'Ammoniaca discioglie gli ossidi di	Rame	—	blu
	Cadmio	—	bianco
	Argento	—	bruno
Non influisce su gli ossidi di	Piombo Mercurio Bismuto	—	Protosali
Muta in bianco il precipitato dei	Sali mercurici		

A questi segni le basi metalliche del primo gruppo che imprendemmo ad esaminare, sono bastantemente differenziate. — Infatti:

1° - Il Solfido idrico precipitò un misto di vari solfuri e cioè: d'*Arsenico, d' Antimonio, di Stagno, di Piombo, Mercurio etc.*

2° - Il solfidrato d'ammoniaca parte ne sciolse e parte ne lasciò inattaccati.

3° - I solfuri solubili nel solfidrato furono precipitati dall' acido cloroidrico

in solfuri { d' **Arsenico** / d' **Antimonio** / di **Stagno** } misti

ed in solfuri altri, che l'acido cloroidrico non precipita, o decompone, e discioglie. (*Vedi il 1° prospetto*).

I Solfuri d'arsenico, d' antimonio, di stagno isolati da tutti gli altri del gruppo, vennero mediante l' uso del sesquicarbonato ammonico, residuati nei solfuri di stagno e d' antimonio (insolubili) ed in Solfuro d'arsenico che passa nel sesquicarbonato ammoniacale.

Pertanto, isolato da tutti gli altri corpi del gruppo l' arsenico, ci occuperemo particolarmente di tutte le proprietà che lo caratterizzano tanto allo stato di isolamento, come di combinazione più o meno complessa.

RIASSUNTO CONCERNENTE IL 1° GRUPPO

Soluzioni metallo-cloroidriche (1) **che sono precipitate in solfidi metallici dall' idrogeno solforato.**

I precipitati sono

Solubili nel Solfido ammonico		Insolubili nel Solfido ammonico	
I Solfuri di		**I Solfuri di**	
Arsenico	giallo	**Mercurio**	nero
Antimonio	rancio	**Argento**	nero
Stagno	bruno	**Piombo**	nero
Stagno	giallo	**Rame**	nero
Oro }	bruno	**Cadmio**	giallo
Platino }	bruno	**Bismuto**	nero
Iridio }	bruno	**Palladio** }	bruno
Molibdeno	bruno	**Osmio etc.** }	bruno

(1) Ricorda che una soluzione contenente acido cloroidrico, non conterebbe argento, nè darebbe solfido mercurioso, avvegnachè l' argento sarebbe già precipitato in cloruro; ed il mercurio in sottocloruro se il sale fosse del grado minore.

Sono in parte ridotte con precipitazione di zolfo

Le soluzioni dei { Sali ferrici / Cromati alcalini

Studio particolarizzato dei singoli corpi e composti metallici del 1° Gruppo

I segni reciprocamente caratteristici pei quali giungemmo a distinguere gli uni dagli altri i corpi compresi nel 1º Gruppo, costituiscono una indispensabile ma pur sempre molto incompleta cognizione analitica. — Fa d'uopo che lo studioso si familiarizzi con tutta quella serie di esperimenti, che possono essere in modo definitivo dimostrativi della speciale natura della sostanza intorno alla quale si esercita. — Egli è perciò che nel più conciso modo che ci è possibile, raccogliamo attorno a ciascun radicale, tutte le più cospicue notizie che sono riferibili ad esso, o a'suoi derivati.

ARSENICO — E ARSENIDI

ARSENICO METALLICO = As = 75.

Acido Arsenioso	$= As^2O^3$
Acido Arsenicco	$= As^2O^5$
Trisolfido d'arsenico	$= As^2S^3$
Solfarsenito	$= As\,S^3,HM^2$
Solfarsenato	$= As\,S^4,HM^2$
Arsenato d'ammonio e di magnesio	$= As\,O^4,Mg\,Az\,H^4$
Clorido arsenicale	$= As\,Ch^3$

Arsenico metallico

Caratteri dell'Arsenico

Griglo splendente — polverizzabile — l'aria l'offusca. Volatile senza residuo — scaldato all'aria dà fumi bianchi, agliacei — L'acido azotico lo discioglie — L'acido cloroidrico non lo discioglie. — Nel cloro gas secco,

s' inflamma (tercloruro). — Deflagrato con nitro, convertesi in arseniato fisso e la soluzione acquosa è precipitata in rosso con lo azotato d'argento.

NB. La soluzione sia neutra, o appena appena ammonicale. — Questa reazione è caratteristica.

ACIDO ARSENIOSO $= As^2O^3$
ARSENITI . . . $= AsO^3M^3$

Caratteri dell'Anidrido arsenioso

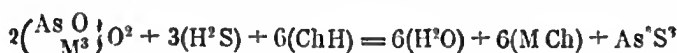
Bianco — opaco — talora trasparente, vetroso — Inodoro — inalterabile all' aria — Cristallizzabile in ottaedri — Volatile senza residuo in fumi bianchi, di odore agliaceo — sommamente venefici.

Solubile $\left\{ \begin{array}{l} \text{in 50 p: d' acqua a freddo} \\ \text{in 10 a 12 d'acqua a caldo} \end{array} \right\} = AsO^3,H^3$

Solubile nell'acido cloroidrico ($AsCl^3$) — Solubile negli alcali — (Arseniti) = per es: (KH^2AsO^3)

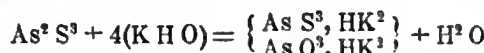
Reazioni speciali — Esperienze

1° - La soluzione acquosa non acida di un arsenito alcalino AsO^3,M^3O^2 diventa gialla pel passaggio del solfido idrico, ma non se ne precipita il solfuro se la soluzione non rendesi acida. — In questo caso, e specialmente se per poco si scaldi, la separazione del trisolfuro è completa.



$$2\left(\begin{matrix}As\,O \\ M^3\end{matrix}\right\}O^2 + 3(H^2S) + 6(ChH) = 6(H^2O) + 6(M\,Ch) + As^2S^3$$

2° - Il trisolfuro che si precipita sciogliesi agevolmente negli alcali, ingenerando un *Arsenito,* ed un *Solfarsenito* + *Acqua.*

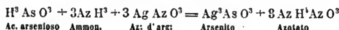


$$As^2S^3 + 4(KHO) = \left\{\begin{matrix}As\,S^3,\,HK^2 \\ As\,O^3,\,HK^2\end{matrix}\right\} + H^2O$$

3° - Il solfuro sciogliesi similmente nei carbonati alcalini, nei solfiti, e nei solfuri, e nell'acido azotico — Come avvertimmo, non si discioglie nell'acido cloroidrico.

Da qualsivoglia delle soluzioni preaccennate l'aggiunta di un acido, (cloroidrico, o azotico) lo riprecipita — *(Vedi in appresso Solfuri d' arsenico).*

4° - Le soluzioni *neutre* d'arseniti, precipitano in giallo di arsenito argentico lo azotato d'argento.



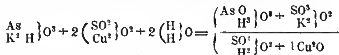
$$H^3 As O^3 + 3Az H^3 + 3 Ag Az O^3 = Ag^3 As O^3 + 3 Az H^4 Az O^3$$

Ac. arsenioso Ammon. Az: d' arg: Arsenito Azotato

Precipitano in verde col solfato rameico — *(Verde di Scheele* $= Cu H As O^3$).

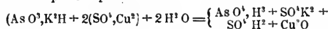
L'ammoniaca discioglie il precipitato argentico ed il precipitato rameico, e lascia per evaporazione un arseniato cupro-ammonico, ed un arsenito rameoso (o d'argento).

5° - Pratica altresì le seguenti esperienze caratteristiche: Un reagente misto di *Solfato magnesico, Cloruro d'ammonio e Ammoniaca* a soluzione limpida, non precipita l'acido arsenioso, o le soluzioni di arseniti; — bensì precipita quelle dell'acido arsenicico in sale doppio simile a quello dell'acido fosforico, o dei fosfati. — Ancora vedrai che un misto di un arsenito alcalino, e pochissimo solfato rameico, precipita in rosso. — Opera riscaldando. Il precipitato è sottossido di rame, giusta l'equazione.



$$\left.\begin{matrix}As \\ K^2\,H\end{matrix}\right\}O^3 + 2\left(\left.\begin{matrix}SO^2 \\ Cu^2\end{matrix}\right\}O^3\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}O\right) = \left\{\frac{\left.\begin{matrix}As\,O \\ H^3\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}SO^3 \\ K^2\end{matrix}\right\}O^2}{\left.\begin{matrix}SO^2 \\ H^2\end{matrix}\right\}O^2 + Cu^2O}\right.$$

ovvero più semplicemente.

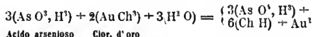


$$(As O^3, K^2H + 2(SO^4, Cu^2) + 2 H^2 O = \left\{\begin{matrix} As O^4, H^3 + SO^4K^2 + \\ SO^4 H^2 + Cu^2O \end{matrix}\right.$$

6° - Le soluzioni dell'acido arsenioso, sono precipitate

Dal Bicromato potassico in verde,
Dal Permanganato potassico in giallo bruno.

7° - Il Cloruro d'oro è ridotto in oro metallico dall'acido arsenioso — 3 molecole d'acido, ripristinano 2 atomi d'oro, e puossi dal peso dell'oro ridotto, calcolare la quantità dell'acido arsenioso.



$$3(As O^3, H^3) + 2(Au Ch^3) + 3 H^2 O) = \left\{\begin{matrix} 3(As O^4, H^3) + \\ 6(Ch H) + Au^2 \end{matrix}\right.$$

Acido arsenioso Clor. d'oro

$Au^2 = 3(As^2 O^3) = 393 : 198 :: 100 : 50,43$

cioè, 2 d' oro = 393 stanno a 3 d'acido arsenioso = 198 come 100 d'oro, stanno a 50,43 d' acido arsenioso.

Approssimativamente, il peso dell'oro ottenuto equivale alla metà dell' acido arsenioso preesistente nel liquido esaminato.

8° - Veggasi ancora la reazione seguente:

Quando si cimenta la soluzione di un arsenito alcalino (di soda) con eccesso di carbonato alcalino a contatto dell' jodio libero, formasi un joduro metallico, (di sodio) e dell' arseniato alcalino — La stessa reazione avviene col cloro, col bromo etc. e si possono valutare ciascuno quantitativamente per via volumetrica — ecco la reazione dell' jodio:



$$As\,O^3,Na^2\,H + Na^2O^3 + J^2 = As\,O^4,Na^2H + 2(Na\,J)\ \text{etc:}$$

1 Molecola d'acido arsenioso, o d' arsenito, corrisponde a 2 atomi d' jodio, peso per peso.

1° - d' Acido arsenioso. . .	= $As^2\,O^3$ =	198
2° - d' Jodio	= J + J =	254

Fassi la esperienza, mescolando alla soluzione dell'arsenito alquanto *carbonato di soda* acido, o *bicarbonato* ed alcun poco di colla d'amido. — Quando versando a poco a poco la soluzione graduata dell'jodio vedesi apparire, e mantenersi una colorazione azzurro-violacea nel misto, puossi ritenere che la totalità dell' acido arsenioso o dell' arsenito siasi convertita in acido arsenioso, ed in arseniato.

Soluzione normale dell'Jodio

Jodio purissimo.	*Grammi*	12,7
Joduro di potassio.	»	60
Acqua stillata	»	500

Sciogli, e riduci poi la soluzione complessiva a centimetri cubici 1000, ovvero ad 1 litro.

Il tubo destinato a contenere la soluzione dell'jodio per la esperienza, sia graduato a cent: cubici: 15 cent: cubici di soluzione jodica = 0,075 di $As^2\,O^3$

9° - Lo Iposolfito di sodio sciolto e scaldato con una soluzione di acido arsenioso o di un arsenito, determina la precipitazione del trisolfido arsenicale, e la formazione del solfato di soda.



$$2(As\,O^3,H^3)+3(S^2O^3Na^2)=As^2S^3+3(SO^4Na^2)+3(H^2O)$$

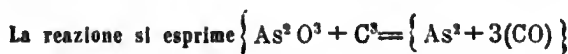
Ac. arsenioso — Iposolfito — Trisolfido — Solf. di soda — Acqua

---

Ripristinazione dell'Arsenico mediante il Carbone

Esperienze

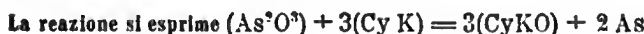
L'acido arsenioso in polvere, o in frammenti facilmente si riduce in vapore se venga scaldato. — Poni nella estremità chiusa di un piccolo tubo poca quantità dell'acido. — A qualche distanza da esso introduci nel tubo alcun poco di carbone già fortemente scaldato, e scaldalo ancora a rossezza. — Così già disposto fa volatilizzare l'acido arsenioso per modo, che il suo vapore passi a traverso il carbone rovente. — Non lungi da esso, vedrai formarsi nella lunghezza del tubo, un anello specchiante d'arsenico ripristinato, volatile per riscaldamento e condensabile da un punto all'altro del tubo. *(Vedi del resto in appresso).*



La reazione si esprime $\left\{ As^2O^3 + C^3 = \left\{ As^2 + 3(CO) \right\}\right.$

Ripristinazione col Cianuro di Potassio

Avrai similmente un anello specchiante d'arsenico ripristinato, fondendo per calore dentro la estremità chiusa di un piccolo tubo, l'acido arsenioso con poco cianuro di potassio perfettamente asciutto. — Mescola anticipatamente i due corpi, o poni il cianuro sull'acido e scalda forte come fu detto.



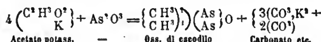
La reazione si esprime $(As^2O^3) + 3(Cy\,K) = 3(CyKO) + 2\,As$

Formasi cianato potassico, e arsenico libero.

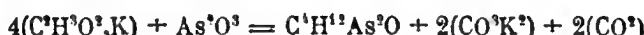
Reazione dell'Acetato di potassio (*Ossido cacodilico*)

Scalda dentro un tubetto chiuso da un lato, la quantità che vorrai comecchè piccolissima d'acido arsenioso, con

poco acetato di potassa ben secco, e formerassi dell'ossido di cacodilo estremamente caratteristico pel suo fetidissimo odore.

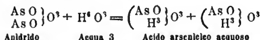


ovvero più semplicemente, come segue, cioè:



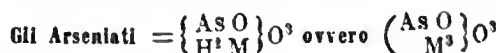
L' ACIDO ARSENICICO = As^2O^5
L' ACIDO IDRATO . . = AsO^4H^3

Bianco-opaco, e talvolta per fusione vetroso, deliquescente — Volatile per ignizione senza residuo, spandente al fuoco fumi bianchi, venefici — Solubile in 6 p: a freddo, in 2 d'acqua bollente.



L'acido già molto scaldato, sciogliesi non facilmente nell'acqua.

Per la difficile volatilità può eliminare a caldo gli acidi solforico, cloroidrico, azotico etc.



sono isomorfi coi corrispondenti fosfati.

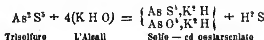
Arseniati e reagenti

Esperienze

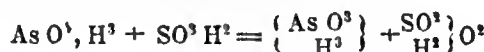
1° - Il Solfido idrico precipita le soluzioni di un arseniato, se acidulate con Ch H; — peraltro il precipitato di solfido non si forma, o non si separa (sebbene completamente) se non che a capo di 24 ore.

Il riscaldamento, dopo gli effetti del gas, facilita la separazione del pentasolfido $=As^2S^5$. — Similissimo a As^2S^3.

Il solfuro precipitato sciogliesi negli alcali ingenerandosi un arseniato, ed un solfarsenato. — Esempio



2° - L'acido solforoso riduce a caldo le soluzioni dell'acido arsenicico in acido arsenioso, d'onde poi la precipitazione completa, immediata del trisolfido arsenicale, può effettuarsi facilmente per mezzo di H^2S.



$$As\,O^4, H^3 + SO^3\,H^2 = \left\{ \begin{matrix} As\,O^3 \\ H^3 \end{matrix} \right\} + \left. \begin{matrix} SO^2 \\ H^2 \end{matrix} \right\} O^2$$

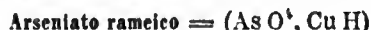
La stessa reazione avviene tra l'acido solforoso in corrente, e la soluzione di un arseniato acidulata e calda. *(Opera a prolungata corrente).*

3° - Lo azotato d'argento precipita in rosso, molto caratteristico le soluzioni neutre degli arseniati.

L'Arseniato d'argento rosso è . . $= As\,O^4, Ag^3$
L'Arsenito d'argento giallo è . . $= As\,O^3, Ag^3$

L' *Acqua di calce*, precipita in bianco.

Il *Solfato di rame* precipita in verde blu, pallido di:



Arseniato rameico $= (As\,O^4, Cu\,H)$

4° - Il reagente misto di *Solfato di magnesia*, di *Cloruro di ammonio*, di *Ammoniaca*, precipita le soluzioni dell'acido arsenicico, o di un arsenato, precisamente come le soluzioni dei fosfati, o dell'acido fosforico.

L'Arseniato doppio resultante è $= As\,O^4(Mg\,Az\,H^4) + 6H^2O$

Scaldato a bagno-maria (o a + 100) riducesi in Arseniato deacquificato $= As\,O^4\,(Mg\,Az\,H^4) + \frac{1}{2}$ *Acqua.*

Avvertenza. — Siffatto arseniato non puossi scaldare come si fa liberamente pel corrispondente fosfato, imperciocchè l'arseniato in parte si decompone, e vassene dell'arsenico.

5° - L'iposolfito di soda sciolto, e scaldato con una soluzione di arseniato, o arsenito, d'acido arsenioso o d'acido arsenicico, ne precipita del Solfuro arsenicale, e convertesi in solfato.

Si differenziano respettivamente { L'Acido arsenioso / L'Acido arsenicico / L'Acido fosforico

a - Perchè l'acido arsenicico o gli arseniati solubili sono precipitati dal reagente misto di solfato magnesico,

cloruro d'ammonio, e ammoniaca, in $As O^4, Mg Az H^4 + 6$ *Acqua* mentre l'acido arsenioso non è precipitato dal suddetto reagente.

b - Perchè, dato che un precipitato si formi, e si sospetti che possa essere di fosfato, e non di arseniato, il dubbio è subito tolto per questo, che la soluzione fosforica non precipita col solfido idrico, mentre la soluzione arsenicale si decompone in solfuro insolubile, caratteristico.

c - L'acido arsenioso ripristina i sali d'oro. — L'acido arsenicico non v'esercita azione.

Precipitati arsenicali, e precipitati a fosfato prodotti in simili contingenze, si differenziano del resto indubitabilmente, per mezzo dello apparecchio di Marsh.

Avvertenza. — Sonvi arseniati non solubili nell'acqua, ma solamente solubili in liquidi acidi. (*Acqua acidulata).*

Tali soluzioni non possono fornire un precipitato coi sali misti suddetti, cioè del solfato magnesico, del cloruro d'ammonio, e dell'ammoniaca. *(Vedi quel che fu detto)* perchè il doppio fosfato che si formerebbe, si scioglie negli acidi. In questo caso fa d'uopo:

1° - Neutralizzare appena appena con l'ammoniaca;

2° - Aggiungere al liquido un poco di acetato di soda;

3° - Aggiungere del percloruro di ferro.

Precipiterassi così precisamente operando dell'*arseniato di ferro,* caratteristico.

Separare Acido arsenicico da Acido arsenioso

Esperienza

1° - Sciogasi in acqua acidulata di Ch H l'acido misto, o la sostanza mista di arseniato e arsenito;

2° Aggiungasi al liquido, ammoniaca, solfato di magnesia, e cloruro d'ammonio;

3° - Si filtri accuratamente — rimarrà sul filtro il doppio arseniato di cui dicemmo più volte, valutabile come pure precedentemente fu detto;

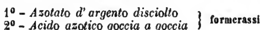
4° - Nel liquido filtrato, reso acido di Ch H facciasi passare $H^2 S$, in prolungata corrente, e otterrassi il trisolfido arsenicale $= As^2S^3$.

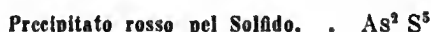
I Solfuri d'arsenico


I Solfidi d'arsenico { Trisolfido . $= As^2\,S^3$ — Orpimento
Pentasolfido. $= As^2\,S^5$ — Persolfuro

Vedemmo in quali circostanze se ne determina la formazione. — Per dimostrare la loro natura arsenicale occorrono opportunamente, varj espedienti. Si differenziano intanto l'uno dall'altro in virtù delle seguenti reazioni:

a - L'*Ammoniaca* li scioglie facilmente — ora, se nella soluzione ammoniacale si aggiunge


1° - *Azotato d'argento disciolto* }
2° - *Acido azotico goccia a goccia* } formerassi


Precipitato rosso pel Solfido. . $As^2\,S^5$


Precipitato giallo pel Solfido. . $As^2\,S^3$


Il 1° è l'Arseniato d'argento $= As\,O^4, Ag^3$

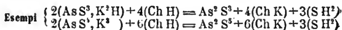

Il 2° è l'Arsenito . . . $= As\,O^3, Ag^3$

Esistono dell'arsenico i solfoacidi, paralleli agli ossiacidi di cui già dicemmo, sostituendosi lo zolfo all'ossigeno. — Infatti:


1° - Acido arsenioso $= As\,O^3, H^3$ }
2° - Acido solfarsenioso $= As\,S^3, H^3$ } 1 grado


1° - Acido arsenicico $= As\,O^4, H^3$ }
2° - Acido solfarsenico $= As\,S^4, H^3$ } 2 grado

Siffatti acidi ingenerano solfarseniti, o solfarsenati, quando i solfuri corrispondenti sciolgonsi nelle soluzioni alcaline. — Ora, se ad una soluzione di un solfido arsenicale in un alcali, (per cui si ingenera l'uno o l'altro dei solfosali suddetti) aggiungasi un acido, precipiterassi novellamente o l'uno o l'altro dei solfuri o solfidi corrispondenti.


Esempi { $2(As\,S^3, K^3 H) + 4(Ch\,H) = As^2\,S^3 + 4(Ch\,K) + 3(S\,H^2)$
$2(As\,S^4, K^3\ ) + 6(Ch\,H) = As^2\,S^5 + 6(Ch\,K) + 3(S\,H^2)$

Havvi adunque svolgimento di idrogeno solforato.

b - Quando fondiamo insieme in un tubo di vetro, chiuso da un lato, aperto dall'altro, un misto di solfido d'arsenico e di carbonato potassico o sodico, formerassi;

Se il Solfuro è = $\begin{cases} As^2S^3 \text{ — un Arsenato e As libero} \\ As^2S^5 \text{ — un Arsenato, ed un solfarsenato} \end{cases}$

Così dunque nel 1° caso, avrassi un anello metallico d'arsenico ripristinato;



$$5\,(As^2\,S^3) = 3\,(As^2\,S^5) + 4\,(As)$$

nel secondo caso, cioè del persolfuro d'arsenico, avrassi



$$2(As^2\,O^5) + 12(K\,H\,O) = 3(As\,S^4,\,K^2\,H) + \begin{cases} 3(As\,O^4,\,K^2\,H) \\ 3(S\,H^2) \end{cases}$$

Ora, di cosiffatto misto dei due sali, cioè dell'arsenato, e del solfarsenato, l'idrogeno in corrente o il carbone polverizzato, riducono il solo arsenato, dando luogo alla produzione di un anello metallico; mentre non è punto ridotto il solfarsenato — Ne deduciamo praticamente:

1° - Che se il solfuro è trisolfido, fuso che sia con carbonato di potassa, ó di soda, fornirà dell'arsenico ripristinato;

2° - Se il trisolfuro stesso suddetto, sia commisto ad un poco di zolfo, accidentalmente precipitato con esso, e fondasi con un carbonato alcalino, come accennammo, non otterrassi anello metallico;

3° - Se il solfuro è pentasolfido arsenicale non darà anello metallico;

In questo caso otterrassi l'anello dello arsenico ripristinato, sottoponendo la piccola massa fusa alcalina di solfarsenato, e arsenato *(Vedi sopra)*, all'azione

1° - di una corrente di Idrogeno secco;
2° - dell'azione riduttiva del Carbone.

Procedesi alla prima esperienza scaldando la materia in un tubo aperto da ambe le parti, ed investendola con una lenta corrente di idrogeno. — L'arsenico si deposita nella parte più lontana del tubo istesso.

Procedesi alla seconda verificazione, scaldando il misto suddetto con un poco di polvere di carbone ben secco,

dentro un tubetto lungo, assai stretto relativamente, e chiuso da un lato.

Solfidi arsenicali e Cianuro di potassio

Esperienze

Scaldando sul fondo di un tubicino chiuso da un lato, un misto di solfido d'arsenico e di cianuro di potassio (K Cy), sia qualsivoglia il solfuro così cimentato, e comunque in piccola quantità, otterrassi un anello di arsenico ripristinato. — Peraltro, esso non rappresenta mai la totalità dell'arsenico, imperciocchè quella parte del solfido arsenicale che ingenera un solfarseniato, non dà contingente d'arsenico; ma solamente se ne hanno i segni dal solfocianato scomposto. — Cosicchè, se al solfuro arsenicale sia commisto accidentalmente del zolfo, non ne otterrai nessuno anello metallico, formandosi in tal caso onninamente un solfarsenato irriducibile. *(Vedi in antecedenza).*

Pratica, come di rigore la seguente esperienza, che è molto dimostrativa, nel caso che tu abbia a che fare con trisolfuro d'arsenico, che è quello che occorre più di sovente. — Prepara una polvere mista, e perfettamente secca

di { *Cianuro di potassio* . . . P: 3 } P: 12
{ *Carbonato potassico* . . . » 9 }

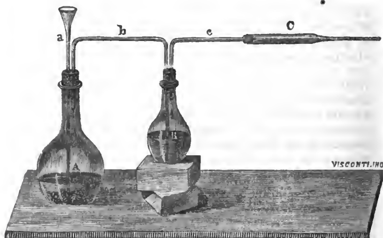
e fa di tal polvere, (come avvertimmo asciutta perfettamente) un miscuglio col solfido arsenicale, cioè:

di { *Trisolfuro scevro di zolfo ecced:* P: 1 } P: 13
{ *Polvere alcalina suddetta.* . » 12 }

Tal misto introdurrai dentro un tubo di vetro assai refrattario, lungo 9 o 10 pollici, aperto da un lato nella sua naturale grossezza, ed affilato dall'altra parte in punta aperta, lunga un pollice circa. — Così preparato, connetti il tubo dalla sua più larga apertura, con un piccolo apparato da cui si svolga dell'anidride carbonica (CO^2), mediante marmo soppesto, ed acido cloroidrico.

Avverti, che il gas carbonico passi prima di entrare nel tubo che contiene la materia, a traverso della pomice irrorata d'acido solforico, affinchè ben si dissecchi. —

Scalda in appresso dolcemente la materia arsenicale onde essiccarla ulteriormente, poi scalda il tubo a rosso nella parte compresa tra la sostanza, e la punta affilata, e così mentre in tal punto il tubo è arrossato, scalda pur fortemente la sostanza solfureo-alcalina, e vedrai



comparire un anello metallico arsenicale verso la parte sottile del tubo. — Ove il solfuro posto in esame fosse non già d'arsenico, ma d'antimonio, nessuna apparenza metallica si formerebbe.

Avvertenze. — 1° - Il miscuglio, il tubo, l'acido carbonico sieno asciutti perfettamente;

2° - La corrente dell'anidride carbonica sia moderata, o lenta del tutto.

Prove dell'Arsenico dall'Idrogeno arsenicale

Generalità

L'idrogeno nascente (svolto per es: dall'acqua acidulata d'acido solforico, e dallo zinco) se si sviluppa in mezzo di un liquido che contenga un composto arsenicale, trae seco sempre l'arsenico in condizione di AsH^3.

In una ricerca analitica di questo genere, cioè trattandosi di verificare se un composto contenga, o non con-

tenga arsenico, e tanto più se in minimissime proporzioni, fa d'uopo:

1° - Che lo Zinco } sieno puri chimicamente
2° - Che l' Acido }

Ricordiamo che queste condizioni della purezza, in specie in quanto riguarda l'arsenico, non si verificano quasi mai nel metallo, e nell'acido che esibisce il commercio.

L' Acido azotico o gli azotati } ostano alla reazione
L' Uso del ferro invece dello Zinco }

Il liquido che dee fornire l'idrogeno arsenicale sia dunque scevro d'acido azotico o d'azotati e nè facciasi uso del ferro per svolgere l'idrogeno.

Qualunque traccia d'arsenico, operando come ben si intende in condizioni opportune, vien tratta via come dicemmo in stato di idrogeno arsenicale. La dimostrazione della sua natura arsenifera si fonda sulle seguenti reazioni:

1° - Il forte riscaldamento decompone l'idrogeno arsenicale isolandone l'arsenico specchiante, metallico, aderente alle superfici fredde;

2° - L'acido azotico, o l'acqua regia lo scompongono. ritenendo l'arsenico in condizione d'acido arsenioso, o arsenicico;

3° - L'azotato d'argento, parimente lo decompone, o n'è decomposto, con precipitazione d'argento metallico, e formazione d'acido arsenicico *(V: più innanzi)*.

Lo apparecchio meglio opportuno allo scopo di questa esperienza fondamentale è il seguente:

a - Vaso per lo sviluppo dell'idrogeno;

b - Tubo pel versamento del liquore da esaminarsi, ed all'occorrenza, dell'acido;

c - Tubo tagliato a sbieco nella parte inferiore j, e munito di una piccola palla;

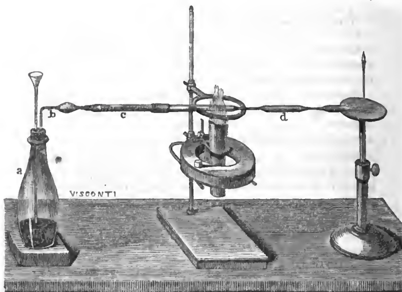
d - Tubo contenente del cotone cardato, per trattenere qualche goccioletta di liquido che meccanicamente fosse trasportato da gas — ovvero contenente cloruro di calcio.

Completano lo apparecchio:

1° - Un tubo di vetro forte, poco fusibile, e non a base di piombo;

2° - La fiaccola ad alcool — ovvero a gas;

3° - Un bicchiere o cilindro contenente una soluzione di azotato d' argento.



Avvertenza — La estremità del tubo di uscita del gas sia alquanto affilata, onde si possa accendere il getto dell' idrogeno, ed osservare la fiamma. — Cio è indispensabile al complemento delle esperienze. — Inoltre, debbesi poter girare in giù questo tubo di uscita, e farlo passare al bisogno dentro una soluzione d' azotato d' argento.

Porrassi dello zinco, dell' acqua, e dell' acido solforico perfettamente puri nel vaso *a*, e si lascierà che il gas si sviluppi per qualche tempo, onde essere sicuri che

l' aria dell' apparecchio sia eliminata. — Per tutta precauzione, prima di dar fuoco al gas usciente dalla estremità del tubo affilato, (non anco immerso nella soluzione dello azotato d'argento) si fascerà il recipiente con un tessuto — poi accenderassi il gas, od appressato a mò di schermaglio un pezzo di porcellana alla fiamma così che questa venga come interrotta, o tagliata, si osserverà se alcuna macchia si formi sulla superficie della porcellana interposta.

Essendo normali le condizioni dello apparrecchio, e dei materiali adoperati allo sviluppo del gas, nessun fenomeno potrà vedersi, tranne quello della condensazione del vapor d' acqua, inevitabilmente formata per la combustione del gas idrogeno.

Assicuràti così che puossi affidare al nostro apparecchio la sostanza che dubitiamo sia arsenicale, vi si introdurrà di fatto — e subitamente

1° - o si accenderà il gas all'uscita dal tubo affilato, e si esplorerà come dicemmo mediante la interposizione di un pezzo freddo di porcellana. — La fiamma se è arsenifera tende al colore azzurro, pallidissimo, e fumeggia in bianco d'acido arsenioso, fetido come d' aglio ;

2° - o si scalderà forte il tubo, siccome viene indicato nella figura — ed in tal caso,

3° - farassi pescare la estremità affilata del tubo nella soluzione dello azotato d' argento.

Nel 1° modo di procedere si possono ottenere delle visibilissime macchie arsenicali sulla porcellana, ma parte dello arsenico puossi anco disperdere per non perfetta condensazione, o perchè fagli impedimento la temperatura che presto assume la porcellana là dove è esposta alla fiamma.

Nel 2°, e 3° modo la esperienza si completa del tutto, inquantochè lo idrogeno arsenicale, è decomposto dalla fiamma che scalda forte la parte del tubo pel quale passa la corrente del gas ; — ed il gas che sfuggisse a cosiffatta scomposizione, cederebbe inevitabilmente ogni

vestigio d'arsenico allo azotato d'argento. (*Vedi la reazione*).



$$6(Ag\,Az\,O^3) + 3(H^2O) + As\,H^3 = \left\{ \begin{matrix} 6(Az\,O^3H) + \\ As\,O^3H^3 + \end{matrix} \right\} Ag^6$$

Quest' ultima parte dalla esperienza si completa in tal guisa.

Filtrato il liquido torbido o bruno, lo argento rimane sul filtro — il liquido che passa contiene dell'azotato di argento che dovrassi precipitare mediante l'aggiunta di un leggiero eccesso d'acido cloroidrico puro. — Filtrerassi di nuovo, e si evaporerà a secchezza la soluzione. Quanto havvi di arsenico proveniente dall' idrogeno arsenicale scomposto, resta in residuo di acido arsenicico. (*Vedi quanto precedentemente dicemmo*).

Le macchie arsenicali

Colore. — Grigio come d'acciajo — splendenti — e secondo la quantità dell'arsenico, brune e anco pressochè nere.

Pel riscaldamento. — Si dileguano anco a temperatura molto inferiore al rosso. — Se la macchia è nell' interno di un tubo, può farsi passare per volatizzazione, e successiva condensazione, da un punto all' altro del tubo.

Lo Ipoclorito di calce. — La macchia toccata con una goccia di soluzione di ipoclorito di calce, tosto sparisce. — Lo ipoclorito deve essere scevro di cloro libero — in questo caso non havvi dubbiezza che essendovi dello antimonio promiscuato all'arsenico, esso pure sparisca; lo che non deve avvenire.

Il Solfido ammonico. — A freddo non scioglie le macchie arsenicali — Peraltro, se scaldisi il solfidrato a contatto della superficie arsenicale, e si evaporì a secco, rimarrà una macchia gialla di trisolfuro, attorno ad un nucleo nero d'arsenico non attaccato.

L' Acido azotico o l' Acqua regia o il Cloro. — L'acido azotico concentrato scioglie rapidamente le macchie arsenicali. — L' acqua regia, ed il cloro producono il me-

desimo effetto. — Ciascuno di questi reagenti, può darti modo di verificare la natura arsenicale della macchia mediante lo azotato d'argento. Meglio in ogni modo gioverà la più semplice soluzione azotica. — Tocca adunque la macchia con una goccia o più d'acido nitrico concentrato — evapora, aggiungi in appresso una goccia, o meno d'ammoniaca; ovvero anco, esponi la superficie già acidulata ed asciutta ai vapori ammoniacali, indi toccala con una soluzione d'azotato d'argento ed otterrai tosto una macchia diffusa color rosso mattone che è di arseniato d'argento ($As\,O^5,Ag^3$).

Avvertenza. — Se l'azione dell'acido azotico ebbe luogo a freddo, ovvero se l'acido non era assai concentrato, può darsi il caso che il residuo non sia arsenicico, ma arsenioso, ed in tal caso, il precipitato argentifero sarebbe giallo.

1° Caso — Arseniato $= As\,O^5,\ Ag^3$ — rosso
2° Caso — Arsenito $= As\,O^3,\ Ag^3$ — giallo

Solfido idrico. — Se la macchia, o l'anello arsenicale formatosi dentro un tubo, si scaldi mentre che vi si fa passare a traverso una corrente di solfido idrico, scomparirà dalla sua sede la macchia per ricomparire più oltre ridotta in trisolfuro d'arsenico, giallo, insolubile nell'acido cloroidrico.

Acido azotico. — Se facciasi passare l'idrogeno arsenicale in corrente dentro l'acido azotico concentrato, formerassi acido arsenicico o arsenicoso, trattenuti in limpida soluzione. — Se a questa aggiungasi poco azotato d'argento disciolto, e successivamente si neutralizzi con ammoniaca, goccia su goccia, formerassi per neutralizzazione

un precipitato { giallo d'arsenito, / o rosso d'arseniato } d'argento

Avvertenza. — L'alcali deve neutralizzare l'acido, ma non eccedere — imperciocchè gli arseniati d'argento sciolgansi agevolmente nell'ammoniaca, e quindi appena formata la manifestazione loro dileguerebbesi.

Considerazioni generali.

I composti dell'arsenico sono facilmente riconoscibili per le seguenti proprietà assai specifiche, o singolari:

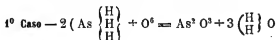
1° - La volatilità;

2° - La grande suscettibilità a metallificarsi;

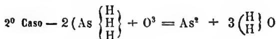
3° - L'odore caratteristico d'aglio, durante la riduzione;

4° - La completa precipitabilità del contenuto arsenico, mediante il solfido idrico, in liquidi acidi;

5° - La grande attitudine a fornire con l'idrogeno un composto arsenicale volatile, *(l'Arseniammina)* che a contatto dell'ossigeno o dell'aria arde se acceso, con produzione d'acqua, e d'acido arsenioso; — ovvero abbondonando l'arsenico splendente sulla superficie dei corpi freddi interposti.



1° Caso — $2\left(As\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}\right) + O^6 = As^2O^3 + 3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$



2° Caso — $2\left(As\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}\right) + O^3 = As^2 + 3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$

La prova di Reinsch

Sul rame in forbitissima superficie l'arsenico si depone aderendovi per ripristinazione, che il rame istesso determina nelle soluzioni cloroidriche arsenicali.

La nuova superficie del rame, divenuto arsenifero, ha color grigio, e splende in bruno come l'acciajo; ovvero, secondo la quantità dell'arsenico depositato, può non esservi perfetta adesione tra metalloide e metallo, ed il colore della superficie apparire semplicemente azzurrognolo.

Il riscaldamento dilegua sempre la macchia, e se facciasi la esperienza dentro un tubetto chiuso da un lato, puossi in una parte assottigliata del tubo istesso, veder l'arsenico condensato in un esiguissimo anello metallico.

Questa prova che dal nome dell'inventore è detta di Reinsch giova a ricercare l'arsenico nei liquidi molto

impuri, o complessi di sostanze organiche — (carne, sangue, visceri etc: etc:) quando non si voglia procedere alla distruzione loro, nei modi di cui dirassi.

Procedi alla prova di Reinsch come appresso, cioè:

1° - Acidula con puro acido cloroidrico ($^1/_8$ in peso rispetto alla totale quantità) il liquore sospetto — ovvero, se trattisi di sostanze solide, fanne un brodo, o un decotto con 5, o 6 parti d'acqua stillata, e $^1/_6$ d'acido cloroidrico — indi filtra.

2° - Nel liquido acido, tuttavia caldo, immergi una sottile foglia di rame puro, e fa bollire ancora per alquanti minuti, od anco per quarti d'ora se occorra.

3° - Se il rame immerso si offusca, o si arsenizza, toglilo, e sostituisci altre lamine così seguitando finchè il metallo più non esca offuscato dal bagno.

Potrai sottoporre in appresso dentro piccoli tubi chiusi da un lato, ed affilati dall'altro, le lamine di rame arsenizzate, a tutte quelle prove di cui dicemmo parlando delle macchie arsenicali, vale a dire:

1° - Della loro volatilità pel riscaldamento;
2° - Della solubilità nell'ipoclorito;
3° - Della solubilità nell'acido azotico etc. etc.

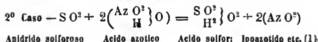
Avvertenze — e precauzioni.

Fanno impedimento alla manifestazione dell'arsenico ripristinato, alla sua adesione etc: etc: i corpi ossidanti, per es: il cloro, l'acido azotico, gli azotati etc. — Per essi, l'acido cloroidrico, tuttochè debole, acquista facoltà di disciogliere il rame, o di attaccarne la superficie, indisponendola alla voluta ripristinazione.

La presenza di corpi ossidanti può bene ovviarsi, nel caso che se ne abbia sospetto, aggiungendo previamente al liquido alcun poco di solfito di sodio. — Svolgesi acido solforoso, il quale reagisce sui corpi sopracitati, convertendosi a proporzione in acido solforico, mentre per ebollizione si elimina il resto per facile volatilità.



1° Caso — $\underset{\text{Ac: solforoso}}{SO^3H^2} + Cl^2 + H^2O = \underset{\text{Ac: cloroid:}}{2(ClH)} + \underset{\text{Ac: solforico}}{SO^4H^2}$



2° Caso — $SO^2 + 2\left(\begin{matrix}Az\,O^2 \\ H\end{matrix}\right\} O) = \begin{matrix}S\,O^2 \\ H^2\end{matrix}\Big\} O^2 + 2(Az\,O^2)$

Anidrido solforoso — Acido azotico — Acido solfor: — Ipoazotido etc. (1)

Tra le precauzioni, non debbonsi omettere le seguenti, cioè:

a - È necessario di assicurarsi che l' acido cloroidrico sia scevro d' arsenico — a questo scopo se ne diluisce una certa quantità con 4 volumi d' acqua stillata, e vi si pone a bollire una foglia di rame puro, e forbito — Se l' acido è puro, il rame non uscirà macchiato dal bagno.

b - Il rame che adoprasi sia scevro affatto d' arsenico, e qui avvertirai:

1° - Che sempre alcun poco di rame, (abbenchè in vero pochissimo) passa in soluzione nel liquido cloroidrico;

2° - Che il rame del commercio di rado è del tutto scevro d' arsenico — ne segue, che può aversi nel processo della esperienza un qualchè vestigio arsenicale sul rame immerso, indipendentemente dal liquido posto in esame, e dipendentemente dal metallo adoperato qual reattivo.

Ora, poichè la quantità del rame che può passare in soluzione nelle contingenze dello csperimento di Reinsch, non giunge che a 2 o 3 decigrammi, basterà che la proporzione dell' arsenico contenuto nel rame del commercio sia così piccola (relativamente al rame, che in effetto e nella peggiore ipotesi passa disciolto nel liquido nella esigua proporzione sovraccennata) che non se ne possa avere alcuno indizio, perchè tal rame si adoperi impunemente.

Verificherassi la voluta purezza del rame siccome segue, cioè:

Poni 6 decigrammi del metallo minutamente diviso dentro d'un tubo, ed aggiungi sul rame 12 grammi circa di sesquiossido di ferro puro, ottenuto per precipitazione dal persolfato. — Aggiungi a questo miscuglio un qualche eccesso di acido cloroidrico puro; — munisci il tubo di un cannello piegato ad angolo, per modo che il prodotto

(1) Non citansi qui le susseguenti reazioni tra questo corpo, e l'acqua.

della distillazione possa raccogliersi; — e infatti, procura di immergere la estremità di questo cannello dentro poca acqua acidulata d'acido cloroidrico, e scalda quindi, e distilla fino a secchezza cautamente sul fine, onde nessuna particella del residuo quasi megmoso, sia trascinata o spinta tra i prodotti della distillaziono.

Ogni traccia d'arsenico che fosse contenuta nel rame, si svolgerebbe in clorido condensato dall'acqua acida. — Tal liquido offriratti, (se arsenico v'era) i segni della sua presenza, con l'uno, o con l'altro degli espedienti sopradescritti, cioè:

1° - Col solfido idrico;

2° - Col contatto del rame in foglia sottile;

3° - Per mezzo dell'idrogeno arsenicale, in un piccolissimo apparecchio di Marsh. *(Vedi del resto al capitolo: Ricerca chimico-legale dell'arsenico in caso di veneficio)*.

Epilogo del procedimento generale

Riassumiamo le condizioni del procedimento analitico pel quale fummo condotti ad isolare lo arsenico, che già esaminammo.

Queste condizioni erano le seguenti, cioè:

Avevamo una soluzione dei solfuri d'arsenico, d'antimonio, di stagno, e per ipotesi d'oro, d'iridio, di platino, etc: dalla quale con poco acido cloroidrico precipitammo:

I Solfuri misti di { Arsenico, Antimonio, Stagno } insolubili

Da questi, mediante il sesquicarbonato d'ammonio (ovvero ancora mediante il solfito acido potassico) isolammo per solubilità il solfuro d'arsenico (1). Rimasero i solfuri di antimonio, e di stagno indisciolti.

Ora, i due solfuri d'antimonio e di stagno possono dimostrarsi e respettivamente isolarsi nel modo seguente, cioè:

(1) Dalla resultante soluzione ammoniacale può il solfuro d'arsenico novellamente precipitarsi mediante l'aggiunta di un eccesso d'acido cloroidrico.

a - Si sciolgano nella minor quantità possibile di solfuro di sodio;

b - Si aggiunga soluzione di soda quanta fa d'uopo a rendere (se occorre) neutro il liquore;

c - Si faccia bollire il misto con un eccesso di ipoclorito di soda; ovvero, facciasi passare nella soluzione alcalina una corrente di cloro in eccesso.

Lo stagno rimane in condizione d'ossido insolubile;

L'antimonio passa nel liquido come cloruro. — Ovvero ancora;

Sciolgansi i solfuri di stagno e d'antimonio nell'acido cloroidrico concentrato.

Aggiungasi al liquido, clorato di potassio a poco a poco; e la soluzione resultante mista si introduca in un apparecchio di Marsh, preparato con acido solforico diluito, e zinco puro metallico.

Lo stagno troverassi insoluto in polvere metallica ben separabile dallo zinco residuale della esperienza (se pure tutto non si disciolse), e l'antimonio si farà manifesto per le macchie nere metalliche che si depositeranno sui corpi freddi, posti di contro alla fiamma dell'idrogeno gas.

Si esamini adesso l'antimonio in tutte le sue proprietà, libero, o combinato (1).

ANTIMONIO — ANTIMONIDI

ANTIMONIO = Sb = L'Atomo 122. **Molecola**

Protossido, ovvero Acido antimonioso	$= Sb^2O^3$	292
Ossido intermediario Antimoniato d'antimonilo	$= Sb^2O^4 = (SbO)'' \left\{ \begin{matrix} O \\ SbO^2 \end{matrix} \right.$ =	308
Anidride antimonica	$= \left\{ \begin{matrix} SbO \\ SbO \end{matrix} \right\} O^3$	324
L'Acido antimonico	$= \left\{ (SbO)''' \left\{ \begin{matrix} O \\ OH \end{matrix} \right) \right.$ . . .	171

(1) Vedi più oltre quanto ai processi delle separazioni quantitative, e vedi ancora: *Procedimento generale tossicologico.*

Antimoniato potassico $= \{ (SbO)''' \{ \begin{smallmatrix} O \\ OK \end{smallmatrix} \}$ **209**

Trisolfuro Antimonico $= \{ Sb^2 S^3 \}$ **Stibina** **340**

Pentasolfuro Antimonico $= \{ Sb^2 S^5 \}$ **Zolfo dorat:** . . **404**

Tricloruro e Percloruro d'Antimonico $= \{ SbCl^3$ e $SbCl^5$

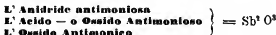
Idrogeno Antimoniato Stibiaca. $= \{ SbH^3 = Sb \{ \begin{smallmatrix} H \\ H \\ H \end{smallmatrix} \} =$. **125**

Antimonio metallico

Aspetto metallico; colore bianco azzurrognolo; splendente; fragilissimo; polverizzabile. — Peso specifico = 6,702. — Poco, o punto alterabile all'aria asciutta. Fusibile a + 430. — Volatile a calor rosso, e accedendo l'aria, fumoso d'ossido antimonioso (privo d'odore) che si deposita in strato bianco, ed anco cristallizza sui corpi freddi.

Solventi — L'acqua regia benissimo — L'acido azotico che lo riduce in un misto degli anidridi antimonioso, e antimonico, bianchi, insolubili o quasi. — Nell'acido cloroidrico ancorchè concentrato e bollente, sta inalterato.

Projettato in stato polverulento nel cloro gas, lo traversa scintillando per combustione clorica, riducendosi nei cloruri $SbCh^3$ e $SbCh^5$. — Deflagrato con nitro, convertesi in antimoniato potassico.



L' Anidride antimoniosa
L' Acido — o Ossido Antimonioso $\} = Sb^2 O^3$
L' Ossido Antimonico

È cristallizzato in aghi, o polverulento; — fusibile ad alta temperatura in massa giallastra. — Volatile.

Solubile
- **Nell' Acido cloroidrico**
- **Scarsamente nell' acqua**
- **Perfettamente nell'Acido cloroidrico** $(SbCl^3)$
- **Assai bene nell' Acido tartarico**

Insolubile nell' acido azotico, ma trasmutabile per esso negli anidridi $(Sb^2 O^5)$ ovvero in $Sb^4 O^8$, o in un misto di entrambi:

Riducibile per fusione col cianuro potassico, in antimonio metallico residuale.

Anidrido antimonico $= Sb^2O^5$

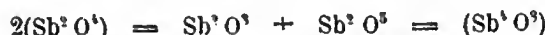
Anidro, è polvere giallastra, scarsamente solubile nell' acqua che quindi reagisce acida appena.

L' Idrato (1) $H\,Sb\,O^3$ è bianco ed acidulo.

L' Acido azotico non discioglie nè l' uno nè l' altro.

L' Acido cloroidrico lo converte quasi di subito in percloruro $= Sb^2Ch^{10} = 2(Sb\,Ch^5)$ che versato nell'acqua, immantinente precipita in bianco.

Scaldato forte a secco, si riduce nell'ossido d'antimonio intermedio $= Sb^2O^4$, infusibile, ed inalterabile pel calore, ovvero decisamente trasmutabile nell' ossido antimonioso-antimonico, giusta l' equazione :



$$2(Sb^2O^4) = Sb^2O^3 + Sb^2O^5 = (Sb^4O^9)$$

2 Oss. intermed. Ac. antim. Anid. antimon.

Da quest' ossido residuale della ignizione dei prodotti antimonici, puossi quantitativamente dedurre lo antimonio nelle ricerche analitiche.

P: 100 constano di { *Antimonio*. . P: 79,22 ; *Ossigeno* . . » 20,78 } Sb^2O^4

Dal punto di vista delle ricerche analitiche tendenti a constatare la presenza dell'antimonio, o il suo isolamento, le particolarità relative a questi suoi varj composti hanno una secondaria importanza. — La loro storia può riassumersi nei cenni seguenti. — Ammettonsi i tre idrati, cioè:

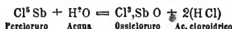
a - L' Acido ortoantimonico. $= H^3\,Sb\,O^4$
b - L' Acido antimonico . . $= H\,Sb\,O^3$ (simil: $H\,Az\,O^3$)
c - L' Acido parantimonico . $= H^4Sb^2O^7$ (simil: $H^4Ph^2O^7$)

Quest' ultimo anco spontaneamente convertesi nell' acido monoantimonico $= H\,Sb\,O^3$.

a - Quando si versa acqua copiosa nella soluzione del Percloruro d' antimonio $= (Sb\,Cl^5)$ ottiensi un precipitato bianco che è d'*Acido orto-antimonico* $= (H^3SbO^4)$. Peraltro

(1) Sb''' è triequivalente, o triatomico = sposta infatti 3H ($Sb'''\,O''$) è un gruppo monoatomico = H (*l'Antimonilo*).

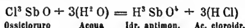
il primissimo prodotto di quel contatto, è l'ossido cloro-antimonico.



$$Cl^5Sb + H^2O = Cl^3,SbO + 2(HCl)$$

Percloruro — Acqua — Ossicloruro — Ac. cloroidrico

e successivamente, per l'azione ulteriore dell'acqua.



$$Cl^3SbO + 3(H^2O) = H^3SbO^4 + 3(HCl)$$

Ossicloruro — Acqua — Idr. antimon. — Ac. cloroidr.

Siffatto idrato è pur esso instabilissimo, e serbato a contatto dell'acqua, trasmutasi nell'idrato antimonioso comune o acido antimonioso = $HSbO^3$ (simil: $HAzO^3$)

Di tutti gli idrati degli ossidi-acidi dell'antimonio, è questo il più stabile.

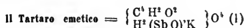
Ciò premesso, vediamo le proprietà caratteristiche dei più ovvj composti dell'antimonio.

Questi generalmente possono ridursi ai tre seguenti, cioè:

1° - **Clorurі antimonici;**
2° - **Sali antimonici;**
3° - **Solfuri nativi o misti.**

1° - Cloruri d'antimonio resultanti per azione dell'acido cloroidrico, o dell'acqua regia sui prodotti antimoniferi. *(Antimonio metallico — Leghe — Ossidi — Solfuri d'antimonio).*

2° - Sali antimonici nei quali l'ossido fa le parti di radicale. — Per es:



$$\text{Il Tartaro emetico} = \left\{ \begin{matrix} C^4H^2O^2 \\ H^2(SbO)'K \end{matrix} \right\} O^4 \ (1)$$

3° - Solfuri antimonici nativi, od ottenuti per precipitazione nella ricerca analitica.

1° - Soluzioni di Cloruri Antimoniferi e Reagenti

Generalità — ed Esperienze

Le soluzioni di cloruro d'antimonio sono incolore. — Se concentrate molto hanno apparenza oleosa e possono cristallizzare.

(1) L'Acido tartarico è tetratomico $C^4H^2O^2,H^4O^4$ — (Sb O) monoatomico inquantochè 2 atomicità dell'antimonio (trivalente) sono neutralizzate da O"

Pel contatto dell'acqua immantinente precipitano in bianco d'ossicloruro. $(SbCl^3) + H^2O = SbOCl + (H^2Cl^2)$.

Siffatto precipitato *(Polvere dell'Algarotti)* peraltro può non formarsi, se le soluzioni sieno decisamente acide d'acido cloroidrico.

Ancora non si forma precipitato pel contatto dei cloruri antimonici, e dell'acqua, se questa contenga acido tartarico, o acido citrico, o alcuni altri acidi vegetabili.

Questi acidi possono eziandio ridisciogliere il precipitato nel caso della già avvenuta sua formazione.

Avvertenza. — Questa così caratteristica proprietà del cloruro antimonioso, cioè del subitaneo decomporsi a contatto dell'acqua, potrebbe far sospettare della natura bismutica della soluzione; — ma osserverai:

1° - Che il precipitato bismutico non si discioglie nelle soluzioni tartariche;

2° - Che il solfido idrico tinge subitamente di nero i composti bismutici; — colora in rancio le soluzioni o i precipitati ossici dell'antimonio.

Il *Solfido idrico* è reagente efficacissimo a manifestare l'antimonio. — Infatti, esso lo precipita in solfuro dalle soluzioni acidule; e dalle soluzioni neutre men facilmente.

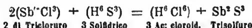
Non lo precipita dalle soluzioni alquanto alcaline.

Il precitato solfuro di color giallo rancio si separa più facilmente nei liquidi caldi, e nei liquidi aciduli come accennammo. — Del resto

È insolubile
- nell'Acido cloroidrico diluito
- nel Carbonato d'ammonio
- nel Solfito e bisolfito potassico (1)

È solubile
- Nell'Acido cloroidrico concentrato (poco)
- negli Idrati alcalini (facilmente)
- nel Solfidrati, e nel Solfidi } facilmente
- nel Carbonati alcalini }

La precipitazione in solfuro, (trisolfido) spiegasi con la equazione:

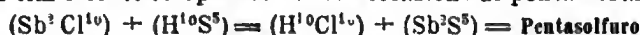


$$2(Sb'''Cl^3) + (H^6S^3) = (H^6Cl^6) + Sb^2S^3$$

2 di Tricloruro — 3 Solfidrico — 3 Ac: cloroid. — Trisolfuro

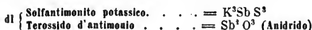
(1) Ricorda, che il Solfuro d'arsenico passa agevolmente in questi veicoli.

e similmente se operassimo con soluzione di pentacloruro.



$$(Sb^2Cl^{10}) + (H^{10}S^5) = (H^{10}Cl^{10}) + (Sb^2S^5) = \text{Pentasolfuro}$$

La soluzione del solfuro antimonico negli idrati alcalini dà implicitamente luogo alla produzione di un misto



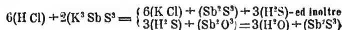
di { **Solfantimonito potassico** . . . . $= K^3SbS^3$
{ **Terossido d'antimonio** . . . . $= Sb^2O^3$ **(Anidrido)**

che lo eccesso della potassa, o della soda discioglie



$$2(Sb^2S^3) + 6(KHO) = 2(K^3SbS^3) + (Sb^2O^3) + (H^2O)$$

Ora, se nella resultante soluzione, ottenuta cioè sciogliendo il solfuro d'antimonio precipitato dal solfido idrico nella potassa idrata, o nella soda, si affonda un' acido diluito, otterrassi novellamente precipitato il trisolfuro antimonico. — Esempio:



$$6(HCl) + 2(K^3SbS^3 = \begin{cases} 6(KCl) + (Sb^2S^3) + 3(H^2S) \text{ - ed inoltre} \\ 3(H^2S) + (Sb^2O^3) = 3(H^2O) + (Sb^2S^3) \end{cases}$$

Vale a dire che nella soluzione alcalina mista di trisolfuro, e triossido d' antimonio, l' affusione di un acido determina:

1° - Lo svolgimento del solfido idrico ;

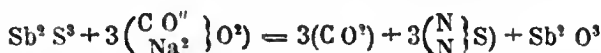
2° - La conversione del triossido in solfuro per opera del solfido istesso.

Laonde non havvi svolgimento di solfido idrico in questa reazione, *se l' alcali adoperato a sciogliere il trisolfuro era in eccesso, e quindi bastevole a tenere disciolto la totalità del triossido d' antimonio.* — Per lo contrario, se questo si fosse già separato per difettosità del solvente, svolgerebbesi del solfido idrico, in virtù della 1ª fase della mutua reazione che abbiamo simboleggiata.

Il *Chermes* minerale delle officine è il resultato della separazione *per raffreddamento* di parte del trisolfuro di antimonio disciolto nella soluzioni alcaline, insiememente al triossido d' antimonio.

Il *Solfo-dorato* è il precipitato che ottiensi per l' affusione di un acido nelle soluzioni alcaline suddette, dalla quali il chermes si era già separato.

Notammo che il trisolfuro d' antimonio è *solubile nei carbonati alcalini.* — La ebollizione favorisce questo fenemeno, il quale si spiega nel modo seguente:



$$Sb^2S^3 + 3\left(\begin{matrix}C\,O''\\ Na^2\end{matrix}\Big\}O^2\right) = 3(C\,O^2) + 3\left(\begin{matrix}N\\ N\end{matrix}\Big\}S\right) + Sb^2\,O^3$$

Vale a dire che formasi monosolfuro di sodio (o di potassio); ossido d' antimonio, ed havvi svolgimento di anidride carbonica. — Ora, il solfuro alcalino può sciogliere il residuale solfuro d' antimonio (se havvene); il carbonato alcalino scioglie il triossido, e la soluzione riproduce i fatti superiormente significati.

Dichiarati questi fatti, torniamo alla soluzione cloroidrica del cloruro antimonioso, sulla quale incominciammo a sperimentare.

Soluzioni Antimonifere e Reagenti

Esperienze

Il Solfidrato d'ammoniaca precipita dalle sue soluzioni l' antimonio in condizione di trisolfuro tanto più solubile in un eccesso del reagente, quanto questo è più ricco di zolfo. — Gli acidi decomponendo il solvente, fanno dalla soluzione solfurea riapparire il solfuro antimonico, peraltro persolforato. — Lo zolfo che si precipita confusamente insieme allo stato libero, rende più chiaro il colore del precipitato.

La Potassa caustica, L' Ammoniaca, I Carbonati alcalini } Precipitano dalle soluzioni

a - Antimoniose l'ossido (Sb^2O^3) solubile nella potassa caustica; insolubile o quasi negli altri reagenti sopraindicati. — Il carbonato sodico può sciogliere sensibilmente se facciasi il misto bollire.

b - L'Acido ossalico precipita a poco a poco, ma pure completamente l' ossido Sb^2O^3.

Avvertenza. — In tutte queste contingenze, la presenza dell' acido tartarico fa impedimento alla manifestazione dell'antimonio, inquantochè quest'acido scioglie con molta facilità gli ossidi, o gli acidi dell'antimonio.

c - Il Tricloruro d'oro è ripristinato in oro metallico dalle soluzioni *acidule* di tricloruro antimonico. — Nelle soluzioni leggermente alcaline, vale a dire in quelle che possono riguardarsi come *antimoniti*, la soluzione di azotato d'argento, come di tricloruro d'oro, produce immantinente un precipitato nero, insolubile nell'ammoniaca. — Tale reazione è sensibilissima nel caso dello azotato d'argento, e il precipitato è un misto di ossido d'argento grigio, e d'ossidulo, o di sottossido nero, — quest'ultimo è quello che l'ammoniaca lascia indisciolto.

Ora, se abbiasi una soluzione mista di ossido antimonioso, e d'acido antimonico, il primo solo è manifestato.— Conseguentemente può questo modo servire a riconoscere se un antimoniato sia misto di qualsivoglia esigua traccia di antimonito.



$$(Sb\,O^2\,K) + 2(Ag^2\,O) = (Sb\,O^3,K) + (Ag^4\,O)$$

Antimonito pot. Oss. d'argent. Antimoniato Ossidulo d'arg:

Le soluzioni antimoniali, e i metalli

Zinco — Cadmio
Ferro — Rame — e Stagno

spostano tutto lo antimonio dalle sue soluzioni acidule.— Lo zinco determina per di più lo svolgimento di un poco di idrogeno antimoniale. *(Vedi più innanzi).*

d - Lo Stagno specialmente a caldo immerso nelle soluzioni antimoniche acidule si copre bentosto di uno strato nero e polverulento di antimonio metallico, il quale è tutto valutabilmente precipitato.

e - Il rame ben terso, posto a contatto di soluzioni acidule bollenti, abbenchè diluitissime d'antimonio, subitamente si veste di uno strato splendente, e porporino di antimoniuro rameico. — Ora, se il rame del saggio così rivestito di uno strato metallico di sospetta natura (arsenico od antimonio) si introduca bene asciutto in un tubicino, e si scaldi, o non darà prodotto alcuno per sublimazione, o se daranne alcun segno, questo sarà difficile, e apparirà come di sostanza amorfa, bianca, e stentatamente volatile; segno dell'antimonio, diversissimo in ciò dallo arsenico, col quale poteva andare per le prime apparenze confuso.

Ancora osserviamo che il rame siffattamente ricoperto di sospetto antlmonio, se pongasi per poco a contatto di una debole soluzione alcalina di permanganato potassico, si spoglierà dello strato che lo riveste se è d'antimonio, il quale discioglierassi come antimoniato potassico. Se lo strato sia lieve potrà bastare alla sua soluzione anco la influenza della sola potassa, facendo bollire il liquido, ed esponendo via via il rame alcun poco all'azione dell'aria. — Il liquido resultante vuoi di permanganato, o vuoi di sola potassa puoi acidulare leggermente, e trattare con solfido idrico, il quale precipiteranne lo antimonio in solfuro di color rancio, caratteristico. — Ulteriormente potrai cimentare questo comecchè lieve precipitato, con acido cloroidrico forte, e la resultante soluzione nei modi sopradescritti (1).

f - Il Platino vale efficacemente alla dimostrazione dello antimonio. — Procederai alla esperienza nel seguente modo, cioè:

Poni la soluzione per ipotesi antimonifera, e acidula d'acido cloroidrico dentro un crogiuolo, o una capsuletta di platino, ed immergivi a contatto alcuni frammenti, o qualche laminetta di zinco. — Svolgerassi dello idrogeno, nel tempo istesso che le pareti platiniche si rivestiranno di uno strato nero, o bruno d'antimonio ridotto, che l'acido cloroidrico solo non vale a distogliere, ma l'acido azotico dissipa immantinente.

Differenziare respettivamente i varj ossidi-acidi dell'Antimonio

Ricordiamo che questi compostl sono:

L' Acido antimonioso	$= Sb^2O^3$
L' Acido intermedio	$= Sb^2O^4$
L' Acido antimonico	$= Sb^2O^5$

Questi prodotti confondonsi in alcune reazioni generali comuni alle soluzioni antimoniferi. — Il quesito della determinazione loro differenziale, puossi risolvere nel modo seguente:

(1) Questo modo di isolare lo antimonio che facilita estremamente le ricerche definitive, è applicabilissimo ai casi di investigazione giuridica in materia di veneficio.

Esperienze

Dato per ipotesi un misto dei tre composti sunnominati tratterassi a soluzione con acido cloroidrico, scevro all' intutto di cloro libero, o di prodotti azotosi. — Alla soluzione cloroidrica aggiungasi allora alcun poco di joduro potassico puro (scevro di jodato) per cui svolgerassi acido jodoidrico, il quale a contatto dei composti ossici dello antimonio, convertesi per reciproca reazione in acqua, ed joduro antimonico.

Ora, quali sono i limiti di questa reazione? Il sommo grado di jodurazione dello antimonio, è il terjoduro, corrispondente al tricloruro = (Sb J³) (Sb Cl³) etc. — ne segue che :

1° - Se il composto antimonifero constava del triossido l'acido cloroidrico avrallo convertito in tricloruro,

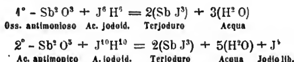


$$(Sb^2 O^3) + (Cl^6 H^6) = (SbCl^3 + 3(H^2O)$$

e questo conseguentemente convertirassi per opera del l' acido jodoidrico, in terjoduro, *senza che jodio si liberi, ed il liquido si colorisca* (1).

2° - Se il composto conterrà degli ossidi superiori dello antimonio, non potendosi formare anco in questo caso, che un terjoduro, l' acido jodoidrico posto in libertà e decomposto nel tempo istesso, *darà dell' jodio libero*, pel quale il liquido si colorirà intensamente di bruno.— Laonde in questo solo cimento, se il liquido permane appena giallognolo, il prodotto antimonico sarà di triossido: — se per lo contrario immantinente si colorisce per jodio libero, il prodotto potrà essere misto a del triossido, e degli ossidi-acidi superiori.

Veggansi le equazioni seguenti esplicative del fatto nelle diverse sue contingenze.



1° - $Sb^2 O^3 + J^6 H^6 = 2(Sb J^3) + 3(H^2 O)$
Oss. antimonioso — Ac. jodoid. — Terjoduro — Acqua

2° - $Sb^2 O^5 + J^{10} H^{10} = 2(Sb J^3) + 5(H^2O) + J^4$
Ac. antimonico — A. jodoid. — Terjoduro — Acqua — Jodio lib.

(1) Infatti, rimane appena giallognolo qual'è di sua natura il terjoduro antimonico.

E similmente, cioè a proporzione, nel caso dell'ossido intermedio Sb^2O^4, ovvero Sb^4O^8 etc.

Così è dunque risoluta la prima parte del quesito; resta a risolvere l' altra, cioè se il composto antimonifero di grado superiore:

Sia di { Ossido intermediario. . $= Sb^2O^4$ etc:
o d' Acido antimonico. . $= Sb^2O^5$

In questa parte della questione, sovviene il fenomeno che già segnalammo, cioè:

1° - Che lo azotato d'argento ammonicale è precipitato in nero dalle soluzioni leggermente alcaline dell' ossido antimonioso, e dell'ossido intermediario (antimoniti etc.).

2° - Che non lo è punto dalle soluzioni simili dell'acido antimonico.

Riassumendo diciamo:

L' ossido antimonioso ridotto in cloruro, e posto a contatto dello joduro di potassio, non libera jodio: — il liquido non si colora.

Gli altri ossidi superiori liberano jodio, — il liquido si colora di rosso bruno.

Dei due ossidi superiori dello antimonio ridotti in soluzione potassica, quello intermedio non precipita lo azotato d' argento ammoniacale — ben lo precipita in nero la soluzione antimonica, o superiore.

Anidride antimonica $= Sb^2 O^5$

Reazioni a comune

La soluzione cloroidrica di questo composto, vedemmo già, che a contatto dell' acqua precipita in bianco, simile in ciò alla soluzione triclorurica del terossido.

Il *Solfido idrico* precipita pur da questa soluzione pentaclorida il solfuro di color arancio. — Questo prodotto $= (Sb^2 S^5)$ peraltro, è alquanto più leggiero del trisolfuro, men facilmente separabile, e più assai facilmente solubile nell'acido cloroidrico concentrato.

Reazioni differenziali.

Il Tricloruro d'oro }
L' Acido ossalico } non vi determinano precipitato

Il cloruro stagnoso n'è superclorurato, e si precipita nell'atto dell'ossido antimonico in specie operando a caldo.

Il Cloruro ferroso } non vi hanno influenza
Il Solfato ferroso }

Lo azotato d'argento finalmente è precipitato da una soluzione di *antimoniato potassico* in antimoniato d'argento, rapidamente solubile nell'ammoniaca.

Nella partizione che facemmo del generale argomento nostro concernente la ricerca qualitativa delio antimonio, considerammo che i composti più ovvj di questo radicale potevano in un'analisi essere ridotti:

1° - A soluzione di *Clorufi*, — e questo caso già esaminammo.

2° - In soluzionl di *Sali antimonici*, in cui l'ossido fa le parti di radicale — come nel tartaro emetico e simili. Questo secondo caso ci resta da esaminare succintamente — poi diremo del 3°.

3° - In precipitati di *Solfuri antimonici.*

a - Una solnzione di tartaro emetico, se neutra, e diluita non è precipitata sensibilmente ma colorita soltanto in rancio, da una corrente di solfido idrico.

b - L'Acido cloroidrlco cautamente aggiunto, ne precipita il terossido bianco dell'antimonio.

c - La potassa caustica vi induce il medesimo effetto. — Avverti, che entrambi i precipitati sono rapidamente disciolti o dall'acido, o deila potassa.

Finalmente.

d - { L'Ammoniaca / I Carbonati alcalini } Precipitano $Sb^2 O^3$

insolubile, o quasl nello eccesso del reagente.

e - L'Acido ossalico grado a grado ne precipita il terossido sopraindicato.

Tutte siffatte reazioni ricevono impedimento dalia presenza dell'acido tartarico. (*Vedi*).

Studio dei Solfuri antimonici

3ª parte della ricerca

Questi solfuri possono essere nativi; ovvero sono il resultato dell' azione del solfido idrico nelle soluzioni antimoniose, o antimoniche.

Ricordiamo, che queste soluzioni debbono essere acidule; avvegnachè i solfuri antimonici sieno solubilissimi nei liquori alcalini.

Del resto, possono per precipitazione aversi i due seguenti solfuri, cioè:

Il Trisolfido da $(Sb^2 Cl^6) + (H^6 S^3) = (Sb^2 S^3) + (H^6 Ch^6)$
Il Pentasolfido da $(Sb^2 Cl^{10}) + (H^{10} S^5) = (Sb^2 S^5) + (H^{10} Cl^{10})$
E lo stesso da $2(Na^3 SbS^4) + 3(HCl) = 6(NaCl) + (Sb^2 S^5) + 3(H^2 S)$

La precipitazione del trisolfuro antimonico, è la più ovvia. — Questo prodotto dell' azione del solfido idrico sul cloruro antimonioso, si separa facilmente nei liquidi caldi ed acidulati d'acido cloroidrico (1). Raccolgasi sopra di un filtro, si lavi, e si asciughi a moderato calore.

Proprietà caratteristiche — Esperienze

Il calore fonde i solfuri d' antimonio — e se si operi a contatto dell' aria, havvi svolgimento di anidride solforosa, e riduzione dell' antimonio in sotto-solfuro, ed antimoniato-antimonico fisso, immutabile = $(Sb^2 O^3 + Sb^2 O^5)$ ovvero $(Sb\ O^4\ Sb)$ — Tutto il solfuro può così trasmutarsi in un composto ossigenato, valutabile in peso.

Il Persolfuro d'antimonio scaldato in vasi chiusi, risolvesi in zolfo libero, ed in trisolfuro. — Scaldato all' aria si accende, e del resto subisce i cambiamenti già segnalati pel trisolfuro.

L' Idrogeno in corrente, a caldo, il ferro metallico per mistione, e riscaldamento; il carbone istesso ne operano la dissolforazione.

(1) La proprietà di questo solfuro rispetto a' suoi varj solventi Acido cloroidrico, Potassa, Soda, Ammoniaca, Solfuri alcalini etc. furono già descritte in precedenza.

L'Acido azotico concentrato bentosto lo converte in ossido, e solfato antimonico bianco, residuale $= Sb^{2'''}(SO^4)^3$.

Deflagrato con nitro, dà luogo alla formazione del solfato, e dell'antimoniato potassico (1).

Fuso con cianuro potassico, il solfuro d'antimonio convertesi in antimonio metallico, ed in solfocianuro di potassio.

Puossi profittare di questa reazione per isolare lo antimonio dal suo solfuro, e rilevarne qualche carattere differenziale dall'arsenico. — Infatti, in simili contingenze e operando in tubi il solfuro d'arsenico è similmente ripristinato, ma lo arsenico metallico che si svolge dal misto di riduzione in grazia della sua molta volatilità, vassi a condensare specchiante assai lontanamente dal misto suddetto, ed è riconoscibilissimo; mentre lo antimonio o non apparisce condensato in un'apparenza metallica fuor del miscuglio, o se questa apparenza si forma, ha la sua sede accanto accanto alla piccola massa di riduzione.

D'altronde puossi evitare in una ricerca differenziale tra un solfuro d'arsenico, o d'antimonio, la manifestazione dell'antimonio, ed implicitamente avere la prova della natura arsenicale del prodotto, operando la riduzione in una corrente di gas carbonico secco. — In questo caso ritengasi che dai solfuri d'arsenico ottiensi specchio metallico; dai solfuri d'antimonio nessuna manifestazione.

Siffatta esperienza vuolsi praticare con lo apparecchio seguente (2):

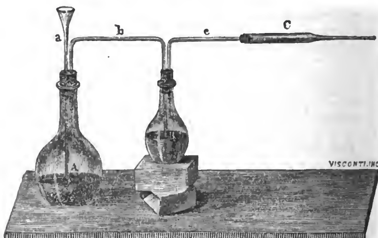
A - è un matraccio ove è posto del marmo grossolanamente polverizzato e dell'acqua, su cui puossi versare grado a grado dell'acido cloroidrico onde ottenere uno svolgimento regolare d'anidrido carbonico;

B - è un altro assai minore matraccio in cui è posto dell'acido solforico concentrato, nel quale passa a traverso l'anidrido carbonico per disseccarsi;

(1) L'azione delle soluzioni alcaline sul solfuro antimonico già venne esposta precedentemente.

(2) Esso è applicabilissimo alla ricerca dell'arsenico, per la quale conduce ad ogni desiderabile dimostrazione.

C - è il tubo di riduzione in cui si pone il miscuglio antimoniale *(o per ipotesi arsenicale)*. — Questo tubo ha 8 millimetri circa di diametro, e come apparisce è affilato in un cannellino lungo e sottile.



Le precauzioni da prendersi nella condotta di questa esperienza sono le seguenti, cioè:

1º - Procurare che lo sviluppo dell'anidrido carbonico sia lento;

2º - Che il gas sia asciutto perfettamente;

3º - Non riscaldare la parte del tubo ove è contenuta la materia del saggio, se non quando dopo un buon tempo di svolgimento, il gas gorgoglia bolla a bolla a traverso l'acido solforico asciugatore.

La sostanza ben secca porrassi dentro un poco di carta grossa, e fattane una navicella introdurrassi cautamente nel tubo verso la metà della sua lunghezza. — Se allora si faccia girare il tubo nella sua posizione orizzontale, la sostanza passerà facilmente dalla carta nel tubo, dopodichè la carta verrà eliminata.

Il miscuglio opportuno per questa investigazione

Consta di { *Carbonato di soda* . . . . P: 3
Cianuro potassico . . . . » 1

Una parte (circa) del solfuro da ripristinarsi verrà mescolata a p: 12 del carbonato-cianuro, e come dicemmo, quanto è possibile secca, introdurrassi nel tubo. — Fa d' uopo eliminarne ogni traccia di umidità scaldandolo per tutta la sua lunghezza, mediante una fiaccola ad alcool. — Dopo di che si scalda a rosso la parte del tubo alquanto al di là della sostanza sottoposta alla prova, e poscia si scalda pur questa assai fortemente. — Se essa constava di solfuro antimoniale ben può ottenersi qualche globulo fragile d'antimonio nella piccola massa residuale, ma non otterrassi per niente apparenza specchiante metallica; mentre che se il composto fosse arsenifero, lo arsenico ripristinato manifestissimamente apparirebbe al di là del miscuglio così cimentato. — Siffatto procedimento è valevole a fornire dei segni veramente differenziali tra lo arsenico e l'antimonio. *(Intorno a ciò vedi anco più oltre).*

Notiamo finalmente che puossi trasmutare il trisolfuro antimonico in antimonito potassico assai facilmente riconoscibile:

1°- Operandone la soluzione mediante la potassa caustica;

2° - Facendo bollire in questa un qualche eccesso di ossido di bismuto.

L'antimonio convertesi in ossido $Sb^2 O^3$ che si discioglie nella potassa; mentre il bismuto rimane insolubile in condizione di solfuro, misto all'eccesso dell' ossido adoperato. — Se nella risultante soluzione potassica, facciasi cadere goccia a goccia un acido *(azotico, solforico etc.)* avrassene per precipitazione l' acido antimonioso.

Ossidi, e solfuri d'antimonio fusi con alcali fissi, *(soda, potassa etc)* sono interamente scomposti sempre e volatilizzati o dissipati del tutto, se reiteratamente si scaldino con cloruro d' ammonio.


L' Idrogeno Arsenicale
La Stibiaca — Stibiammina } $= Sb H^3$

Questo gas puro non si potè finora ottenere; gli usati procedimenti lo forniscono sempre commisto a dell' idrogeno libero.

Il miglior modo per ottenerlo tale da studiarne le proprietà è quello di sciogliere nell'acido solforico dilulto, o nell' acido cloroidrico acquoso una lega di zinco ed antimonio, giusta la reazione seguente:



$$Zn^3Sb + 3\,HCl = H^3\,Sb + 3\,ZnCl \ (1)$$

Il gas che si ottiene è incoloro, inodoro se è scevro affatto di arseniammina *(idrogeno arsenicale)*. — L'acqua non lo discloglie minimamente. — Acceso, arde a contatto dell' aria con fiamma bianca azzurrastra, e spande un fumo bianco di acido antimonioso. — Se a questa fiamma si appressi un corpo freddo, per esempio un pezzo di pocellana, subitamente e manifestamente vi si forma una macchia nera che direbbesi carbonosa, ed è d'antimonio metallico.

Del resto, quanto al nostro proposito delle più sottili ricerche analitiche, notiamo che sono da ritenersi come due fatti distinti questi, cioè:

1° Che tranne i solfuri, tutti gli altri composti dello antimonio quando sono messi insieme con acqua, zinco, e acido cloroidrico, o solforico, forniscono con lo idrogeno nascente ancora dell' idrogeno antimoniale, chimicamente similissimo all' idrogeno arsenicale.

2° Che sotto la influenza di circostanze non bene determinate, talvolta avviene che la totalità dello antimonio di un dato composto, si depone in stato metallico sopra lo zinco, nel tempo istesso che l' idrogeno nascente si svolge senza che contenga tracce di stibiammina — a ciò vuolsi avere riguardo. — Osserviamo ulteriormente che questa separazione dello antimonio in stato metallico, e cioè non svolto in condizione di idrogeno antimoniale, può verificarsi eziandio, determinando lo svolgimento dell' idrogeno nascente per elettrolisi della soluzione,

(1) La composizione dell' idrogeno antimoniale può sicuramente dedursi dallo antimoniuro d'argento. $= Ag^3\,Sb$ — Dalla stibiammina si possono analogamente dedurre come da un tipo, parecchi composti antimoniali, come per esempio:

L' Antimonido d'argento. $= Ag^3\,Sb$	Il Tribromuro d'antimonio $= Br^3\,Sb$
L' Antimonido di zinco . $= Zn^3\,Sb^2$	Lo Stibetilo .... — $Et^3\,Sb$
Il Tricloruro d'antimonio $= Cl^3\,Sb$	Lo Stibioamilo. .... — Am^3Sb

vale a dire, decomponendola mediante la corrente voltaica di un apparecchio di Grove, nel qual caso ancora parte soltanto dello antimonio si svolge in stato di stibiammina.

Egli è ben meritevole d'esser notato il seguente fatto relativo a due radicali analoghi tanto, cioè l' arsenico e l'antimonio. Quando un miscuglio contenente entrambi siffatti corpi venga ossidato mediante l'acido cloroidrico ed il clorato di potassa, la soluzione evaporata conterrà l'arsenico e l'antimonio in condizione di acido antimonico ed arsenicico. — Ora, di questi due composti, l'acido antimonico solo è ridotto in idrogeno antimoniale quando il miscuglio venga sottoposto alla corrente voltaica, mentre lo arsenico rimane non alterato in acido arsenicico. — Se mentre il fenomeno è così stabilito, si aggiunga al liquido alquanto idrogeno solforato, la produzione della stibioammina cesserà immantinente, convertendosi lo antimonio in solfuro; — mentre lo arsenico incomincerà a svolgersi allora in idrogeno arsenicale, inquantochè primieramente il solfido idrico riduce grado a grado l'acido arsenicico in acido arsenioso, e questo a sua volta e definitivamente è trasmutato in idrogeno arsenicale, o arseniuro triidrico.

Dicemmo che tranne i solfuri, tutti gli altri composti antimoniali in generale, sono ridotti dall'idrogeno nascente in stibioammina, mista a più o meno di idrogeno libero. — E poichè le manifestazioni chimiche di questo composto, sono molto significative, e di squisita sensibilità, debbono formare subbietto di qualche speciale studio dal punto di vista della constatazione dello antimonio in un dato composto; — come della importante distinzione da farsi tra l'arsenico e l'antimonio.

Infatti, dato che un composto sospetto d'arsenico o d'antimonio venga trattato con acido cloroidrico, acqua e zinco, l'uno o l'altro di questi elementi svolgerassi in stibioammiaca o arseniaca, ed il gas acceso darà una fiamma producente una macchia bruna sulla porcellana posta di contro; e se il gas è inodoro, non sembra che possa essere arsenicale come lo sarebbe se mandasse odor

d'aglio bruciando. — Ricordiamo che lo idrogeno antimoniale è del tutto inodoro.

I cimenti ai quali debbe essere sottoposto lo idrogeno impuro dell'uno o dell'altro di questi corpi, concernono lo effetto che subisce il gas per influenza di alcuni reagenti; — e concernono le macchie ottenute sulla porcellana, o per entro i tubi di riduzione e come sopra dicemmo.

a - Se facciasi passare lo idrogeno antimoniale attraverso dell'acido azotico concentrato e caldo, otterrassi un precipitato bianco d'acido antimonico, il quale dopo la evaporazione dell'acido libero rimane insolubile nell'acqua a freddo ed a caldo.

b - Quando si fa passare la stibioammina gas, in una soluzione di azotato d'argento, questo metallo è precipitato in condizione di antimoniuro; — mentre che se lo idrogeno fosse arsenicale, otterrebbesi lo argento ripristinato, come può vedersi dalle due seguenti equazioni:

Stibioammina e Azotato d' argento



$$3(Ag\,Az\,O^3) + H^3Sb = 3\,(H\,Az\,O^3) + Ag^3Sb$$

Arseniammina e Azotato d' argento



$$6(Ag\,Az\,O^3) + 3(H^2O) + H^3As = 6(H\,Az\,O^3) + H^3As\,O^3 + Ag^6$$

Non già che il precipitato ottenuto mediante l'antimoniuro d'idrogeno non sia commisto esso pure ad alquanto argento metallico; ma nella concomitanza pur dello arsenico, potrassi la dimostrazione qualitativa ottenere nel modo seguente, cioè:

Facciasi passare l'idrogeno antimonifero o arsenicale a lento corso attraverso la soluzione dello azotato d'argento, dopo che il gas che vuolsi studiare sia stato bene disceverato da ogni traccia di acido cloroidrico, e di idrogeno solforato che per avventura potessero accompagnarlo. Siffatta purificazione ben si consegue se il gas suddetto prima di giungere nello azotato d'argento, traversi un tubo contenente dei frammenti di vetro irrorati con una soluzione di acetato di piombo.

Nella soluzione argentifera avrassi pertanto:

L'Antimoniuro d'argento. . $= Sb^3 Ag$ } misti
L'Argento allo stato libero. $= Ag$ etc.

E nel caso dell'arsenico avrassi:

L'Argento puro metallico;
L'Arsenico in acido arsenicoso. $= As O^3 Ag$

Filtrato il liquido, l'aggiunta di un poco di ammoniaca determinerà la precipitazione dello arsenito giallo d'argento; — oppure, poichè non può rimanere traccia d'antimonio disciolta, avrassi contezza dello arsenico, precipitando l'argento con un eccesso d'acido cloroidrico, e trattando il liquido filtrato con l'idrogeno solforato in corrente; nel quale caso si precipiterà tostamente il solfido arsenicale giallo.

Quanto al precipitato nero di antimoniuro d'argento, misto ad argento metallico, se facciasi bollire con dell'acqua onde eliminarne del tutto ogni traccia d'arsenico, e quindi facciasi parimente bollire con dell'acqua e dell'acido tartarico, il solo antimonio e non già l'argento verrà disciolto. Allora aggiungendo al liquido un poco di acido cloroidrico, e successivamente reagendovi con lo idrogeno solforato, avrassi patentissima la dimostrazione dello antimonio (1).

Le Macchie antimoniali

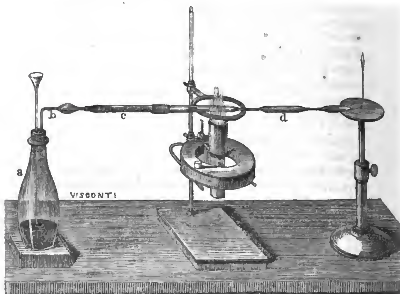
Generalità ed Esperienze

Dicemmo già che il gas idrogeno antimoniale acceso, arde con fiamma bianco-azzurrastra, e spande un fumo bianco d'acido antimonioso. — Ancora dicemmo che se quella fiamma si intercetti, o si rompa mediante un pezzo di porcellana (sulla quale per naturale bianchezza, meglio si manifestano i corpi estranei) nel punto corrispondente al dardeggiare della fiamma, appariscono macchie nere, non splendenti, e come carbone. — Queste macchie ricordano quelle arsenicali nel modo della origine loro, inquantochè

(1) Quanto alla separazione quantitativa tra lo arsenico e l'antimonio, vedi in appresso.

tranne appunto lo arsenico e l'antimonio, niun altro corpo è valevole a produrre queste apparenze mediante lo idrogeno nascente dallo zinco, e dall'acqua mista ad acido solforico, o cloroidrico.

Pertanto, sia che la investigazione concerna la constatazione dello arsenico in una questione di chimica forense, sia che si tratti di una semplice ricerca d'analisi quantitativa, occorre stabilirne decisamente i caratteri differenziali.



Lo apparecchio di Marsh, che già descrivemmo trattandosi della ricerca dell'arsenico, può servire egregiamente allo scopo proposto, cioè dello studio delle macchie dell'antimonio. — Zinco ed acidi puri sono indispensabili del pari in questa, come in quella investigazione. — Abbandonato per qualche tempo lo apparecchio in azione, senza intromettervi il composto solubile dello antimonio, ed assicurati che lo idrogeno che si svolge sia puro, (inquantochè la sua fiamma non somministra vestigio alcuno sulla porcellana interposta) si verserà la soluzione anti-

monifera nella boccia d'onde si svolge l'idrogeno, e trascorso qualche minuto, darassi fuoco al gas (1).

La porcellana contrapposta alla fiamma si copre di subito di una cupa macchia d'antimonio ripristinato per lo abbassamento della temperatura, e la manchevolezza dell'ossigeno. — All'aria sovrabbondante infatti la fiamma è fumosa in bianco per anidride antimoniosa.

Possiamo raccogliere in gran numero queste macchie abbenchè piccola relativamente sia la quantità dello antimonio introdotto nello apparecchio.

Ora, siffatte macchie si differenziano sostanzialmente da quelle dello arsenico prodotte in simili contingenze, comparativamente (2):

1° - Perchè manchevoli di splendore metallico;

2° - Pel colore come di nero-fumo;

3° - Per la difficoltà a dissiparsi pel riscaldamento, se non è a calor rosso (3);

4° - Per la insolubilità nell'ipoclorito di calce, o meglio di soda (4);

5° - Per la facilissima loro solubilità nel solfuro d'ammonio *(in giallo)*. — Il liquido resultante abbandona per evaporazione a secchezza un residuo, o una macchia di color rancio *(Solfido antimonioso)*;

6° - Ulteriormente, perchè trattate con acido nitro-muriatico *(acqua regia)* sciolgonsi rapidamente, ma la soluzione trattata a secchezza, non lascia un residuo siffatto *(come avviene con lo arsenico)* che toccato con azotato d'argento, tingasi caratteristicamente in rosso cupo. *(Arseniato d'argento)*. — Bensì volge al color rancio per influenza del solfido idrico;

(1) Se il composto antimonifero è ossido, o acido, o sale ossigenato, lo zinco ripristina per sostituzione lo antimonio, parte del quale è tratto via dall'idrogeno.

(2) Le prime macchie che formansi nel caso di soluzioni miste d'arsenico, e d'antimonio, sono puramente d'arsenico.

(3) Esaminata con una lente d'ingrandimento la superficie macchiata, apparisce cosparsa di minutissimi globuli metallici.

(4) Si può immediatamente ottenere, mescolando insieme una soluzione di ipoclorito di calce filtrata, e di carbonato di soda. — Filtrasi ancora etc.

7° - Finalmente, perchè irrorate a caldo d'acido azotico solo, esse pure scompajono, ma il residuo della graduale evaporazione *(Terossido d'antimonio)* cimentato con azotato d'argento appena appena ammoniacale, non tingesi di rosso, ma si macchia in nero di ossidulo argentico.

Siffatte investigazioni completansi in modo decisivo del tutto, sottoponendo ad un forte riscaldamento in un qualche tratto della sua lunghezza, il tubo orizzontale pel quale esce il gas antimonifero.

La fiamma in tal caso cessa del tutto o in gran parte d'essere fumosa, e macchiante.

Come avviene dell'arseniuro d'idrogeno che si scompone, e lo arsenico specchiante metallico, volatile assai, apparisce alquanto lontanamente dal punto del tubo ove è applicata la fiamma, così avviene dell'antimoniuro di idrogeno il quale pure similmente si decompone, ma lo antimonio isolato apparisce proprio nel punto (o quasi) del tubo sottoposto alla fiamma. — La macchia nera siffattamente prodotta, non si dilegua pel prolungato riscaldamento, o va molto difficilmente più oltre; mentre che lo arsenico subitamente si dissipa, per riapparire più lontano nella lunghezza del tubo.

Il disegno dello apparecchio che riproducemmo, suggerisce il modo di simili esperimenti.

Abbiasi più di un tubo portante la macchia o l'anello nero non punto specchiante dello antimonio.

Se uno di questi tubi macchiati. si faccia bollire insieme con una debole soluzione di permanganato di potassa alcalino, formerassi un antimoniato potassico solubile. — Filtrato il liquido, ed acidulato leggermente con acido cloroidrico, la successiva aggiunta di un poco di idrogeno solforato, determinerà la formazione di un precipitato di color rancio, *(Trisolfuro antimonico)* suscettibile al bisogno di quelle ulteriori investigazioni che già descrivemmo.

Per un altro tubo macchiato, e lungo tuttavia così come si leva dalla apparecchio, facciasi passare una lentissima corrente d'idrogeno solforato asciutto, mentre che si scalda moderatamente il tubo in senso inverso alla direzione della corrente gassosa. — Se lo antimonio

depositato sul tubo sia in strato assai grosso, il solfuro che formerassi parrà quasi nero, o rosso ben cupo; altrimenti apparirà di colore rancio. — Tale solfuro investito da una debole corrente successiva di acido cloroidrico gassoso ed asciutto, immantinente si scioglie, o poco tarda a sparire convertendosi in tricloruro antimonioso, volatilissimo, il quale giungendo a contatto dell'acqua, forse la imbianca se l'acido cloroidrico pochissimo eccede; altrimenti costituisce con essa una soluzione di tricloruro acido d'antimonio, che il solfido idrico immediatamente disvela.

Riepilogo per sommi capi

Tra le combinazioni insolubili, o poco solubili dell'antimonio, primeggiano le sue leghe, tutti i suoi gradi di ossidazione, e tutti i solfuri corrispondenti. Ognuno di questi corpi può essere dall'acido cloroidrico, o l'acqua regia, convertito in un composto solubile *(Cloruro)* nel quale dovrassi cercare l'antimonio mediante il più sicuro reagente che per esso vi sia, quale è appunto lo idrogeno solforato. Il precipitato (che sempre si ottiene purchè il liquore non sia acido soverchiamente, nè sia alcalino, nè contenga sostanze organiche in sì gran copia da adombrare il precipitato) è caratteristico dell'antimonio. Esso è un solfuro più o meno rosso, corrispondente ai gradi di ossidazione che appartenevano alla materia antimonifera sciolta.

La potassa caustica, i solfuri alcalini, in specie se polisolfuri fanno disparire il precipitato. Se la dissoluzione cloroidrica del corpo antimonifero è concentrata, l'acqua la precipita in bianco ed il precipitato *(ossicloruro)* si scioglie nell'acido tartrico; ora, in siffatta dissoluzione il solfido idrico determina la formazione del solito precipitato rosso, o giallo rossastro, che rappresenta la totalità del metallo.

Le dissoluzioni contenenti acido antimonioso o altrimenti ossido d'antimonio, sono le più ovvie. Esse comprendono tra gli altri composti il *Tartaro emetico* su cui più di frequente può essere rivolta una investigazione analitica.

Ricordisi adunque nel caso proposto che ricorre opportunamente l'uso dei seguenti reattivi, cioè:

La Potassa L'Ammoniaca	— Precip: solubile
L'Acido azotico L'Acido cloroid:	— Precip: insolubile
L'Acido tannico	— Precip: insolubile
Il Solfido idrico	— Trisol: insolubile

Arroge. — L'antimonio è precipitato dalle sue dissoluzioni mediante lo stagno, lo zinco, o il ferro forbito. La polvere nera depositata, raccolta e fusa sul carbone mediante il cannello, si conglomera in globulo d'aspetto metallico, differente manifestamente dallo stagno, col quale lo antimonio divide alcune chimiche proprietà.

Separazione completa tra l'Arsenico e l'Antimonio

Procedimento tossicologico

Se non che, puossi questa confusione pericolosa nelle sue conseguenze giuridiche, del tutto evitare in quanto alle macchie promiscue d'arsenico e d'antimonio, operando siccome segue, cioè:

Dato che siasi ottenuto un precipitato di solfuro misto per avventura d'arsenico e d'antimonio, tratterassi in una piccola capsula con acido azotico concentrato, fumante, ed il misto ridurrassi a secchezza a moderata temperatura. — Se faccia d'uopo rinnuoverassi il trattamento con l'acido finchè il residuo della ripetuta evaporazione sia giallo, e non bruno. — Poscia si stempererà nella soda caustica, e vi si aggiungerà pure del carbonato di soda, alcun poco, e contemporaneamente del nitrato di soda finamente polverizzato. — Il misto si esporrà poi dentro un piccolo crogiuolo di porcellana al calore, sì che si fonda in un liquido salino incoloro, senza deflagrazione. — Ora, la massa così ridotta, contiene:

a - Arsenito di soda	— Solubilissimo
b - Antimoniato di soda	— Insolubile
c - Azotato-azotito di soda *d* - Solfato e carbonato di soda	Solubili

L'acqua stillata asporterà da questo misto tutto l'arsenico nella condizione summentovata, oltre l'azotato, il solfato etc: di soda. — Lo antimoniato sodico resta indisciolto, e puossi adunque per lavacri completamente distrarre. — Così operando, non havvi caso che le materie che si vorranno cimentare nello apparecchio di Marsh, abbiano a dare macchie promiscue d'arsenico e d'antimonio.

Se non che, per sottoporre a tale esperimento la soluzione arsenicale, fa d'uopo eliminarne i prodotti nitrici, ed a tale scopo bisogna decomporla con acido solforico, evaporare a secco così che incomincino gli stessi vapori solforici a farsi sentire. — Dopo di che potrassi liberamente introdurre nel precitato apparecchio. — Ciò quanto all'arsenico. — Quanto all'antimoniato residuale *(insolubile)* esso pure si presta ad un trattamento distinto, in apparecchio diverso, quando sia decomposto:

a – Con acido cloroidrico, che lo converte in cloruro
b – Con cianuro potassico, che lo ripristina;

Puossi infatti in quest'ultimo caso avere per residuo dei lavacri lo antimonio affatto metallico riconoscibilissimo, solubile nell'acido cloroidrico misto d'acido azotico, precipitante in bianco a contatto dell'acqua, e dopo la eliminazione dei residui d'acido azotico (per lieve riscaldamento) atto a fornire le macchie del *solo antimonio* nel descritto apparecchio di Marsh.

Valutazioni quantitative

Generalità — ed Esperienze

L'Antimonio non può valutarsi quantitativamente nè allo stato di solfuro, nè in condizione d'ossido antimonioso, nè come acido antimonico, avvegnachè non si possa mai andare sicuri della purezza, o della totalità precipitata ed asciutta perfettamente di questi corpi. — Una dissoluzione data d'antimonio acidula, (non acida troppo) verrà precipitata con un leggiero eccesso di solfido idrico, ed il liquore fetente del gas, abbandonerassi in disparte per qualche tempo in vaso scoperto, ed a tepida temperatura. Appresso, raccoglierassi il solfuro tutto sopra un

filtro pesato, e sovra esso si asciugherà a + 100 gradi, indi si staccherà, e dedurrassi il peso del solfuro distolto, ripesando il filtro scevro di esso. — Il residuo del filtro incinerato potrà valutarsi come antimoniato d'ossido di antimonio = ($Sb^2 O^3, Sb^2 O^5$). *(Vedi più sotto).*

1° - Il solfuro tolto dal filtro verrà introdotto in acido idrocloronitrico un poco scaldato, cui si uniranno piccole porzioni di clorato potassico. Così il solfo del solfuro convertirassi onninamente in acido solforico precipitabile del tutto mediante il cloruro di bario misto a poco acido tartrico, onde prevenire la separazione di un qualche poco di ossicloruro antimonico. — Il solfato di barite ottenuto, e valutato a regola d'arte, fornisce il dato dello zolfo equivalente al solfuro antimonico decomposto. — È dunque dallo zolfo ridotto in condizione di solfato baritico che si inferisce la proporzione dello antimonio che era disciolto.

Parti 100 solfuro =	*Zolfo* . . .	P. 28 23	$Sb^2 S^3$
	Antimonio .	» 71.77	

Parti 100 solfato =	*Zolfo* . . .	P. 13.73	$Sb^2 S^3$
	Solfuro . .	» 48.63	

NB. — Se dubitassimo che il solfuro d'antimonio come sopra ottenuto, fosse promiscuato a dello zolfo libero, dovrebbesi previamente trattare con solfido carbonico, onde eliminarlo completamente.

2° - Metodo più speditivo sempre, e sicuro sarà quello di ossidare con acido azotico fumante il solfuro, evaporare a secco il residuo, e calcinare forte anco in crogiuolo di platino perlochè l'antimonio acidificato, convertirassi nell'ossido Sb^4O^8 *(Antimoniato antimonico)* dal peso del quale deducesi l'antimonio quesito;

Composizione	*Antimonio*	P. 79.22	**P: 100**
	Ossigeno	» 20.78	

3° - Un altro modo pur molto lodevole consiste nel determinare la combustione dello zolfo del solfuro antimonioso, mediante l'ossido rosso di mercurio. — Mescolerassi il proposto solfuro con 30, o 40 p: del suo peso

d' ossido mercurico preparato per via umida, e si scalderà in un crogiuolo di porcellana aperto, moderando la temperatura quando si vede incominciare lo svolgimento dei vapori grigi mercurici. — Da ultimo scaldasi forte assai, e finalmente si pesa l' ossido residuale, valutandone lo antimonio come fu detto. — Può adoperarsi il platino impunemente per questa riduzione, purchè le sue pareti sieno tappezzate o tutelate da uno strato d' ossido mercurico, e purchè la fiamma non agisca sopra l' ossido residuale dell' antimonio.

Ancora qui occorre notare che il solfuro che vuolsi in tal guisa acidificare debbe essere scevro di zolfo eccedente, o promiscuato, avvegnachè per la energica azione dell' ossido potrebbe avvenire una lieve esplosione del misto.

4° - Ancora valutasi l'antimonio dal suo solfuro, sciogliendolo nell' acido cloroidrico, ed immergendo nella soluzione ottenuta una laminetta di stagno che anco vi si fa bollire a contatto. — L' antimonio si separa completamente in stato polverulento, valutabilissimo per quantità.

Valutazione volumetrica

Puossi determinare l' antimonio volumetricamente per due modi, egualmente esatti, cioè:

1° - Mediante lo Jodio, in soluzione normale;

2° - Mediante la scomposizione del Solfuro antimonioso o antimonico con l' Acido cloroidrico.

Nel 1° procedimento lo jodio converte l' acido antimonioso in acido antimonico, ed esso a proporzione sparisce, e non ha influenza colorante sull' amido sciolto.

Nel 2° modo il solfido antimonioso debbesi scomprre per guisa che tutto il solfido idrico che puo fornire venga raccolto, e valutato. — Da esso indirettámente si ottiene la quantità dell' antimonio quesìto.

Processo dell' Jodio

Convertirassi il composto antimonifero in soluzione acquosa tartarica o di tartrato. — Lo eccesso dell'acido verrà appena neutralizzato con carbonato sodico, quindi

commisto il liquido con una soluzione satura a freddo di bicarbonato di soda (circa 20 cent: cub: per ogni decigrammo di ossido antimonioso che si presuppone nel misto) e così tutto disposto, vi si affonderà alcun poco di soluzione d'amido, e finalmente goccia a goccia la soluzione decinormale dello jodio *(Vedi)* fintantochè apparisca la tinta azzurrastra. — È questo il segno del compiuto fenomeno; imperciocchè il colore azzurro ben presto tende a dileguarsi, perlochè fa d'uopo cogliere il punto sovraccennato del suo primo apparire.

Soluzione decin: di jodio Cent: cub: 1,000 — $\left(\frac{\textit{Jodio}\ 381}{\textit{Ant:}\ 122}\right)$ = *Ossido d' antim:* Sb^2O^3 *Gram:* 0,061 =

Avvertenza. — Occorre che il liquido da trattarsi con la soluzione jodica non contenga carbonato di soda eccedente, ma bensì un buon eccesso di bicarbonato, che in nulla nuoce.

Processo del Solfido idrico

La quantità del solfido idrico che si sviluppa da un peso determinato di solfuro d'antimonio per opera dell'acido cloroidrico, essendo esattamente proporzionale al solfuro medesimo, ne segue che valutando il solfido prodotto, hassi la quantivalenza dello antimonio.

Per questa esperienza fassi uso di un apparecchio composto:

a - Di un palloncino della capacità di 100, a 200 cent: cub: Esso è munito di un tubo lungo per l'adduzione del gas che svolgerassi. — Siffatto tubo è rigonfiato a palla verso la parte con la quale connettesi al matraccetto, affinchè il liquido meccanicamente trasportato possa ivi condensarsi, e ricadere nel matraccio suddetto;

b - Di un cilindro lungo chiuso nella sua estremità inferiore, entro cui debbe esser posta la soluzione arsenifera, e riceversi il gas;

c - Di un più grande cilindro a piede in cui è posto il tubo suddetto in mezzo a dell'acqua fredda, onde mantenerlo refrigerato.

Così disposto le cose, si introduce un peso determinato del solfuro (*Grammi* 0,5 *a Grammi* 1) nel matraccetto,

ovvero quanto di solfuro si ottenne in una operazione, unitamente al filtro che lo contiene se occorre, e suvvi l'acido cloroidrico di media concentrazione. — Congiunte le parti dello apparecchio, raccoglierassi il gas svolgentesi dentro una soluzione mista di soda o potassa caustica *con una quantità definita di soluzione normale d' acido arsenioso,* bastevole presumibilmente ad assorbire la totalità del solfido che svolgerassi. — Scaldasi il misto del matraccio fino alla ebollizione, o veramente finchè tutto il solfido idrico sia sviluppato, e quindi si versa il liquido arsenicale alcalino dentro un bicchiere, e si acidifica con acido cloroidrico così, che tutto il trisolfuro d'arsenico, che già era sciolto nell'alcali eccedente sia precipitato, poscia si diluisce con acqua fino a circa 300 cent: cub: dei quali se ne prendono solamente 100, e su questi fassi cadere il saggio volumetrico dopo di averli precisamente neutralizzati con carbonato di soda, ed avervi aggiunto del bicarbonato sodico in buono eccesso. — Ora, il solfido idrico sopravvenuto nel liquido ha convertito in trisolfuro arsenicale, una proporzionata quantità di acido arsenioso, il quale adeguatamente è scomparso. — Essendo nota la quantità dell' acido arsenioso preesistente nel liquido esplorato, la quantità scomparsa fornisce il dato da cui dedurre lo antimonio. — Basta ricercare la quantità dell' acido arsenioso residuale, e questa si trova mediante la soluzione normale dell'jodio, conforme il processo che già descrivemmo. *(V: Pag: 820).*

Soluzione jodica. . . = *Cent. cub:* 1,0000
Acido arsenioso . . . = *Grammi* 0,0495

Il resultato debbe moltiplicarsi per 3, essendo lo esperimento caduto sopra 100 cent: cub: soli, dei 300 del saggio. (*V: sopra*)

I dati fondamentali del calcolo sono i seguenti:

1° - L'Acido arsenioso scomparso = X
2° - Il Trisolfuro che è proporzionale = Y
3° - Lo Zolfo che esso contiene = Z
4° - Il Solfuro d'antimonio proporzionale ad esso

E conseguentemente il contenuto antimonio. — Se non che, tutto il procedimento riducesi in fondo ad avere in trisolfuro d'arsenico, quello che già era trisolfuro antimonico.

Peso dell' Acido Arsenioso. Molec: = 198 } Equivalenti
Peso del Trisolfuro d'antim: Molec: = 336 }

Separazione dell' Antimonio dagli altri corpi

L'antimonio può essere in una dissoluzione acidula di acido cloroidrico separato da un misto d'alcali e terre, mediante il solfido idrico, appunto come dicemmo. — Gioverà sempre che il liquido sia acidulo assai d' acido tartarico per prevenire la precipitazione dell' ossicloruro d'antimonio. — Dal ferro, dal nikel, dal manganese, dal cromo, dallo zinco può l'antimonio separarsi, acidulando il liquido della mista dissoluzione con acido cloroidrico, e facendovi gorgogliare gas solfido idrico, fino alla completa precipitazione dell' antimonio in solfuro separabile al solito. — Dal piombo, dal bismuto, dal cadmio, potrà l' antimonio essere separato quantitativamente, saturandone con ammoniaca la dissoluzione cloroidrica, e sopra affondendo copiosamente solfidrato di ammoniaca contenente zolfo in eccesso. — Il recipiente esporrassi aperto per qualche ora ad una temperatura di circa 50 gradi, con che tutto quanto era solfuro antimonico discioglierassi, e diverrà separabile pel filtrazione dai solfuri dei precitati metalli. — Il liquore filtrato, fatto acidulo con acido cloroidrico, darà novellamente lo antimonio in condizione di solfuro, con più alquanto zolfo commisto.

Antimonio ed Arsenico

Esercizio

Quando si abbia un misto di solfuri dei mentovati metalloidi, di recente precipitazione, è facile separarli mediante il carbonato d' ammoniaca il quale ben presto e completamente discioglie il solfuro d'arsenico, e lascia tutto quello dell'antimonio.

Se non che, giova meglio per la separazione completa e quantitativa dei due corpi soprannotati, attenersi al seguente procedimento, il quale si fonda sopra la proprietà che ha l'acido arsenicico di ingenerare in presenza dell'ammoniaca e della magnesia, un sale doppio insolubile analogo al fosfato della medesima formula, cioè: $As\,O^4, Mg''\,(Az\,H^4)$.

Dato pertanto un misto di antimonio e d'arsenico in condizione di solfuro, o che altro si voglia, tratterassi con l'acqua regia, ovvero con un misto di acido cloroidrico e di poco clorato di potassio, cautamente aggiunto al misto. — I due metalli convertonsi in soluzione di acido antimonico, ed arsenicico, cui debbesi aggiungere dell'acido tartarico, e successivamente del cloruro d'ammonio, e dell'ammoniaca in eccesso. — Se alcun precipitato si producesse, dovrebbesi procurarne la soluzione mediante l'aggiunta di una successiva quantità d'acido tartarico, e di cloruro d'ammonio. Nel liquido così preparato, affonderassi del fosfato di magnesia, ed il precipitato che subitamente si forma, $= As\,O^4, M''g\,(Az\,H^4)$ dopo lunga agitazione e riposo raccoglierassi sopra di un filtro, ed ivi sarà lavato con acqua ammoniacale, conforme altrove indicammo. *(Pag. 720 etc.)*

Caratteri-Composizione

Questo composto è bianco, cristallizzato minutamente ed idratato. Scaldato a + 100 gradi perde dell'acqua e si converte in un composto definito che può valutarsi. Non si può calcinare a calor rosso, pel quale ben si converte in arseniato magnesico fisso, ma anche in parte si decompone, pel potere riduttivo dell'ammoniaca che si disperde. — L'acqua ne scioglie difficilmente, infatti:

Sale asciutto a + 100 . .	*Acqua* P:	2656	a + 15
Sale anidro.	*Acqua* »	2788	
Sale asciutto a + 100 . .	*Ac: am:* »	15038	a + 15
Sale anidro.	*Ac: id:* »	15786	

nell'acqua contenente del sale ammoniaco, il doppio arsenato è relativamente più solubile assai. — P: 1 sale in P: 886 (1 cloruro e 7 acqua).

Composizione

Ossido di Magnesio	P: 21,05
Ossido d' Ammonio	» 13,68
Acido Arsenicico	» 60,53
Acqua di cristalliz:	» 4,74

Questa composizione si riferisce al sale asciutto a + 100 gradi — alla quale temperatura riducesi in



$$As\,O^4,\ M''g\,(Az\,H^4) + {}^1/_2\,(H^2\,O)$$

Dalla soluzione filtrata, unita alle acque dei lavacri e resa acida d'acido cloroidrico, l'antimonio precipiterassi mediante una prolungata corrente di solfido idrico.

La valutazione dello antimonio riducesi adesso a quanto dicemmo già intorno all'analisi del solfuro di antimonio.

Un altro procedimento assai lodevole si fonda sopra la insolubilità del metantimoniato di sodio, e sopra la grande solubilità dell' arseniato corrispondente; — ma di questo processo dirassi trattando della separazione dello stagno dallo arsenico e dallo antimonio, come esponendo il *Procedimento generale tossicologico.*

Minerali antimoniferi

L'analisi dei minerali contenenti il solfuro d'antimonio combinato ad altri solfuri basici di metalli diversi (1) si può condurre nel seguente modo. — La polvare del proposto minerale si tratta con acido azotico concentrato, il quale l'ossida completamente; si neutralizza il liquido con la potassa, e fassi digerire il misto con del solfuro giallo di potassio, il quale discioglie il solo solfido antimoniale, e lascia insoluti i solfuri di plombo e di rame. — Similmente si può fondere la polvere sottile del minerale con 3 parti di carbonato di soda, e 2 parti di zolfo ben misti in un crogiuolo di porcellana, e la massa fusa e fredda distemperare nell' acqua calda. — Anco in tal

(1) La *Zinchenite*, o solfido di Antimonio e di Rame;
La *Burnonite*, o solfuro d' Antimonio, di Rame e di Piombo — etc.

caso il solo solfuro d'antimonio discioglierassi, e si potrà separare dalla soluzione alcalina mediante l'aggiunta dell'acido cloroidrico in lieve eccesso.

Il minerale argentifero d'antimonio *(Argento Rosso)* $= (3\,Ag^2\,S, Sb^2\,S^3)$ si analizza riscaldandolo in una corrente di gas cloro, il quale trae seco lo antimonio e lo zolfo come cloruri volatili, e lascia valutabile lo argento in cloruro fuso residuale *(Vedi pag: 637.)*

Vedi altri esempj di minerali antimoniferi

Antimonio rosso		Antimonio nativo	
Antimonio . .	P: 74,45	Antimonio . .	P: 47,75
Ossigeno . .	» 5,29	Nickel . . .	» 25,25
Zolfo . . .	» 20,49	Arsenico . .	» 11,75
		Zolfo . . .	» 15,25
Antimonio arsenicale			
Antimonio . .	P: 37,85	Antimonio . .	P: 58,00
Arsenico . .	» 62,15	Argento . .	» 1,00

Vedi Rame, Panabase — Argento etc.

Analisi dei caratteri da Stamperia

Esercizio

La lega che serve per la fusione dei tipi, ordinariamente consta di piombo parti 672 per 238 di antimonio. — Se non che, vi sono delle composizioni notabilmente diverse. — L'analisi di alcuna di queste leghe può farsi per esercizio nel seguente modo, cioè: ridotto in polvere fine il proposto metallo in lega, verrà ossidato mediante l'acido azotico, con l'aggiunta successiva di alquanto acido tartarico; quindi vi si affonderà dell'ammoniaca in leggiero eccesso, e copiosamente del solfidrato d'ammoniaca, lasciando il misto insieme in vaso chiuso, fintantochè sia divenuto nero perfettamente. — In questa operazione riduconsi in solfuri i metalli, e di questi il solo solfuro d'antimonio è disciolto. — Laonde raccoglierassi il solfuro di piombo sopra di un filtro, ed ivi si laverà con solfidrato d'ammoniaca assai diluito, quindi con acqua pura, per trattarlo nel modo di che dirassi a suo luogo *(V: Piombo)*.

Nel liquido ammoniacale, il solfuro d'antimonio verrà precipitato mediante l'acido solforico diluito, ed il solfuro ottenuto verrà raccolto sopra di un filtro, ed analizzato come precedentemente dicemmo, vale a dire si ossiderà con acido azotico non concentratissimo da principio, ed assai forte in appresso. — Il misto evaporato dentro un crogiolo di porcellana di peso noto, verrà poi calcinato a riduzione dell'ossido antimonioso-antimonico.

STAGNO- E STAGNICI

STAGNO — **Simbolo Sn - È tetratomico — L'atomo = 118**

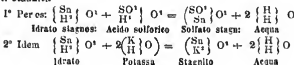
Lo stagno trovasi in natura allo stato di biossido. Questo metallo è bianco, splendente, malleabile, poco duro, e stridente quando si contorce o si piega. La sua densità è = 7, 285. — Si fonde a + 228 — è cristallizzabile, attaccabile dall'acido solforico, dall'acido azotico, dall'acido cloroidrico. Migliore dissolvente di tutti è l'acido idrocloro-nitrico. — Puossi ottenere in particelle sottili mediante la raspa di legno; — ovvero gittandolo fuso dentro una scatola di terra, o di legno, o di ferro, munita di coperchio, ed ivi agitandolo incessantemente finchè sia freddo.

Dei varj reagenti che sopra indicammo, l'acido azotico lo attacca vivamente, e lo converte in ossido stagnico idrato, il quale è insolubile in un eccesso dell'acido.

Principali composti

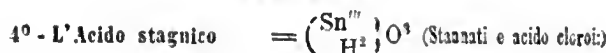
1° - L'Ossido di stagno $= Sn\,O^2 =$ **Anidrido stannico**
2° - L'Ossido minore $= Sn\,O =$ **Ossido stagnoso**
3° - L'Idrato di stagno $= \left(\begin{matrix}Sn\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$ (Protocloruro e Potassa (1)

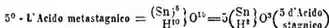
(1) Fa doppio ufficio, cioè d'acido o di base, onde i sali stagnosi, e gli stanniti.



1° Per es: $\left\{\begin{matrix}Sn\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left(\begin{matrix}SO^2\\Sn\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$
Idrato stagnos: Acido solforico Solfato stagn: Acqua

2° Idem $\left\{\begin{matrix}Sn\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left(\begin{matrix}Sn\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$
Idrato Potassa Stagnito Acqua


4° - L'Acido stagnico $= \left(\begin{matrix} Sn''' \\ H^2 \end{matrix} \right\} O^3$ (Stannati e acido cloroi:)


5° - L'Acido metastagnico $= \begin{matrix} (Sn)^5 \\ H^{10} \end{matrix} \Big\} O^{15} = 5\left(\begin{matrix} Sn \\ H^2 \end{matrix} \right\} O^3$ (5 d'Acido stagnico)


6° - Il Protosulfuro $= Sn\,S$ ‖ Il Bisolfuro $= Sn\,S^2$


7° - Il Protocloruro $= Sn\,Cl^2$ ‖ Il Percloruro $= Sn\,Cl^4$

Il protossido di stagno, (ossido stagnoso) non ha proprietà acide; è una polvere di color grigio nerastro, che facilmente si riduce in metallo per fusione col cianuro potassico. — Il suo idrato è bianco, e facilmente si scioglie nell' acido cloroidrico. — L' acido azotico lo trasforma in ossido di stagno insolubile. L' ossido anidro bruno scaldato a contatto dell' aria, facilmente brucia, e si trasforma in biossido.

Esperienze

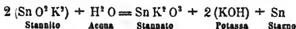
La soluzione che meglio convenga per lo studio delle proprietà dei sali di stagno, è quella del protocloruro $= Sn\,Cl^2$. Questo sale si produce per l'azione diretta dell'acido cloroidrico sopra lo stagno, e puossi avere cristallizzato facilmente. — Tale si vede in commercio, e cioè in prismi sottili, bianchi, splendenti, ed anco in voluminosi ottaedri. — Ha odore come di pesce corrotto; è stitticissimo, fusibile pel calore, volatile, distillabile. — Per averlo sciolto in limpida soluzione, fa di mestieri acidulare l' acqua d'acido cloroidrico. — Diversamente per quel contatto si decompone:


$$3(Sn\,Cl^2) + H^2O = Sn\,Cl^2\,O + 2(H\,Cl)$$
Cloruro — Acqua — Ossicloruro — Ac: cloroid.

1° - Il Solfido idrico precipita dalle soluzioni di stagno un solfuro nero $= (Sn\,S.)$; similmente lo precipita il solfidrato d' ammonio, ed il precipitato nero siffattamente ottenuto si converte per digestione che subisca a contatto di una soluzione di un solfuro alcalino, in bisolfuro $= Sn\,S^2$, e così si discioglie. — L'aggiunta alla soluzione di alquanto acido cloroidrico, ne riprecipita in giallo il bisolfuro.

2° - L'Ammoniaca, ed i bicarbonati alcalini determinano la formazione di un precipitato bianco d' ossido idrato,

che un eccesso del reagente non scioglie; — peraltro, tal precipitato subitamente si scioglie nella potassa caustica, ma facendo bollire il misto, se ne separa dello stagno bruno minutamente diviso.



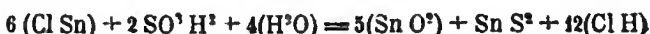
$$2\,(Sn\,O^2\,K^2) + H^2\,O = Sn\,K^2\,O^3 + 2\,(KOH) + Sn$$

Stannito Acqua Stannato Potassa Stagno

3° - La soluzione del Cloruro stagnoso ha molto energico potere riduttivo; infatti, versata goccia a goccia nelle soluzioni del tricloruro d'oro, subitamente vi determina la precipitazione della *Porpora di Cassio* in fiocchi leggieri; ovvero semplicemente colora in purpureo la soluzione aurica, e nell'uno o nell'altro caso l'acido cloroidrico non fa scomparire il fenomeno.

4° - Nelle soluzioni del bicloruro di mercurio (*Sublimato corrosivo)*, il Cloruro stagnoso provoca la precipitazione del sottocloruro bianco *(Calomelano,)* il quale pure è ridotto in mercurio metallico nero, se fassi eccedere il cloruro stagnoso. — Tale effetto è agevolato dall'acido cloroidrico, e dal riscaldamento.

Scaldato il cloruro stagnoso con l'acido solforoso, convertesi in bisolfuro giallo di stagno, ed in biossido bianco.



$$6\,(Cl\,Sn) + 2\,SO^3\,H^2 + 4(H^2O) = 5(Sn\,O^2) + Sn\,S^2 + 12(Cl\,H)$$

5° - In qualsivoglia soluzione di protocloruro di stagno, o come suol dirsi d'ossido stagnoso nell'acido cloroidrico, si versi un miscuglio di prussiato rosso potassico, e di percloruro di ferro, otterrassi immantinente un precipitato di blù di Prussia, dipendentemente dalla riduzione del ferricianuro in ferrocianuro per opera del cloruro stagnoso. — Siffatta reazione è invero estremamente sensibile e dimostrativa dei sali stagnosi, purchè peraltro il liquido che si cimenta in tal guisa, non contenga alcuna altra sostanza riduttrice.

Al cannello i composti dell'ossido stagnoso, (come in generale gli stagnici tutti) scaldati sul carbone col carbonato di sodio, ed il cianuro di potassio; ovvero ancora con la soda ed il borace, danno dei granuli di stagno ripristi-

nato, bianco, splendente, facile a riconoscersi dopo che sia disceverato dalle particelle di carbone che lo inviluppa. Tali globuli sciolti nell'acido cloroidrico, producono un reagente (Cloruro stagnoso) che precipita in bianco la soluzione del sublimato corrosivo. *(Vedi).*

I Sali stagnici

Il Biossido di stagno è una polvere bianca, che dopo il riscaldamento ha colore giallastro; — Del resto è insolubile nell' acqua e negl' acidi, specialmente nello azotico. — Puossi completamente volatilizzare, se si riscalda con un eccesso di cloruro d'ammonio. — Sonvi due modificazioni decise di questo composto, ed a queste corrispondono due definiti idrati di proprietà differentissime. — Entrambi questi idrati stagnici sono acidi, e si saturano con quantità diverse di basi. — Si distinguono coi nomi, e con le formule seguenti, cioè:

Ac: stagnico - anidrido	$= Sn\,O^2$	— **Calcinato**
Ac: stagnico - idrato	$= Sn\,O^3,H^2$	— **Bianco, gelatinoso, solub:**
Acido metastagnico	$= Sn\,O^5H^{10}O^{10}$	— **Stagno ed acido azotico**

L'acido stagnico ottiensi in bianco precipitato quando si affonde l'ammoniaca sulla soluzione del percloruro di stagno $= (Sn\,Cl^4)$; ovvero quando siffatto cloruro stemprasi in molta quantità d'acqua, e si scalda. — Tale acido è solubile facilmente nell'acido cloroidrico, nè lo precipitano da tale soluzione gli altri acidi, e neppure l'ammoniaca, se il misto contenga dell'acido tartarico. — In ciò l'acido stagnico idrato ottenuto per precipazione è diverso da quello ottenuto per opera dell'acido nitrico sullo stagno, *(l'acido metastagnico idrato)* che non si scioglie nell'acido cloroidrico. — Peraltro, per lungo contatto e per riscaldamento puossi disciogliere in specie se si aggiunga dell'acqua durante la ebollizione. — Distinguonsi decisamente le due soluzioni cioè di *Bicloruro* di stagno ordinario, e di *Metacloruro* per questo, cioè che quella del bicloruro ordinario non ingiallisce per l'aggiunta dal cloruro stagnoso; — mentre la colorazione è molto decisa, se siavi alcun poco di metacloruro. — Fatte

bollire lungamente le soluzioni diluite dei due speciali bicloruri, forniscono degli idrati corrispondenti ai due cloruri di cui dicemmo.

Del resto, i sali stagnici o di biossido sono incolori, arrossano la tintura di laccamuffa ec. ec. — Il Bicloruro di stagno che nomasi pure *Liquore fumante di Libavio*, è un liquido scolorito, fumante molto, distillabile, bollente a + 120. — Si idrata cristallizzando rapidamente se venga misto ad $1/3$ d'acqua in peso (Sn Cl^4, 5 *Acqua*).

I Reagenti — Esperienze

1° - L'Acido solforico precipita completamente l'ossido metastannico dalle sue soluzioni; — e similmente opera l'ammoniaca, ad onta che pur siavi un eccesso d'acido tartarico.

2° - L'Idrogeno solforato da tutte le soluzioni, vuoi acide, o neutre, specialmente a caldo, sieno esse stagniche o metastagniche, precipita un bisolfuro giallo di stagno fioccoso = (Sn S^2,) solubile rapidamente nei solfuri alcalini, meno rapidamente negli alcali caustici. — Se le soluzioni stagniche sieno alcaline, o per converso troppo acide d'acido cloroidrico, non formerassi precipitato.

Del resto il Bisolfuro di stagno si scioglie:

Difficilmente nell' Ammoniaca;
Quasi punto nel Carbonato d' Ammoniaca;
Non punto nel Bisolfito di Potassa;
Facilmente nella Potassa o nella Soda;
Facilmente nei Solfuri alcalini; nell' Acido Cloroidrico;

E speditamente nell' acqua regia. — L'acido azotico concentrato lo converte in acido metastagnico idrato.

3° - Il Solfidrato d'ammoniaca determina lo stesso precipitato di bisolfuro nelle soluzioni stagniche, ed il precipato è solubile in un eccesso del reagente. Dalla nuova soluzione, gli acidi lo riprecipitano inalterato.

La Potassa — La Soda — L' Ammoniaca
Il Carbonato di Soda — Il Carbonato d' Ammoniaca

precipitano in bianco le soluzioni stagniche, ed il precipitato secondo la natura della dissoluzione è biossido

idrato, ovvero acido metastannico parimente idrato. Entrambi questi prodotti si sciolgono facilmente nella potassa o nella soda eccedenti.

Facile è del resto distinguere nella simultanea presenza i sali stagnosi dai sali stagnici; avvegnachè i sali stagnosi precipitino in purpureo il cloruro d'oro; in bianco il cloruro mercurico, e dieno pel solfido idrico un precipitato bruno di solfuro stagnoso; — Le quali proprietà non appartengono ai sali stagnosi.

Stagno Arsenico ed Antimonio

Esperienze d'analisi qualitativa

Lo stagno differisce notabilmente dai duo precitati metalli, per non formare composti gassosi con l'idrogeno; quindi puossi avere contezza della presenza dell'arsenico nello stagno, trattando il metallo sospetto con dell'acido solforico puro dentro un piccolo apparecchio di Marsh. Non debbesi adoperare zinco per ottenere l'idrogeno, perchè fa impedimento allo effetto voluto.

Se abbiansi solfuri misti di arsenico e stagno, quando si scaldano sul carbone al cannello con del carbonato di soda e del cianuro di potassio, il solo arsenico è dissipato, e facilmente si riconosce dall'odor d'aglio, mentre lo stagno rimane in globuli metallici riconoscibilissimi.

Puossi lo stagno definitivamente separare dallo arsenico, scaldandone i solfuri o gli ossidi in una corrente di solfido idrico: — Il solo solfuro d'arsenico completamente si volatilizza, mentre il solfuro di stagno rimane. — Il solfuro arsenicale dovrassi raccogliere dentro una soluzione di ammoniaca, ed il resultante liquido neutralizzerassi con acido cloroidrico, il quale precipita novellamente il solfuro d'arsenico, e questo vuolsi trattare con alcun poco di clorato potassico riscaldando. In tal guisa convertesi in acido arsenicico che poi si precipita in arseniato doppio, conforme altrove dicemmo: Il solfuro di stagno residuale vien poi facilmente ridotto in ossido per la semplice ignizione all'aria, e quindi si pesa.

Dallo antimonio puossi lo stagno separare facilmente ossidando con l' acido azotico i metalli o i solfuri, e facendone bollire gl' ossidi (dopo un accurato lavacro con acqua stillata) in una soluzione di acido tartarico il quale discioglie l'ossido antimonico solo, lasciando affatto lo stagno. — Il quale (ossido) è ridotto allo stato metallico mediante la fusione con cianuro di potassio ed il carbonato di soda, ed il metallo sciolto novellamente nell' acido cloroidrico si cimenta col bicloruro di mercurio (*Vedi*); — ovvero, si può ridurre entrambi gli ossidi in un globulo metallico, fondendoli al solito con del cianuro di potassio e del carbonato di soda, e cimentando col cannello sul carbone il metallo misto, a forte fuoco di ossidazione; in tal modo il solo antimonio è volatilizzato in fumi bianchi d'acido antimonioso, mentre lo stagno rimane inattaccato in un globulo riconoscibile.

Analisi quantitativa

Questi esperimenti bastano a far riconoscere la presenza promiscua dei precitati metalli. — Ma quanto alla quantitativa loro separazione, procederassi nel seguente modo, cioè:

I misti solfuri debbonsi trattare con acido azotico, ed i risultanti ossidi con l'acido eccedente si ridurranno a secchezza a moderata temperatura. — Il residuo farassi fondere dentro un crogiuolo d' argento con 8 volte il suo peso di soda caustica in pezzi. La massa resultante si stempererà quando sia fredda nell' acqua calda, fintantochè la materia insolubile siasi ridotta in una polvere affatto divisa e sottile. — Aggiungerassi alla soluzione un terzo del suo volume d'alcool, e lascierassi per ventiquattro ore a se stesso, di tempo in tempo pur agitando. Quanto rimane indisciolto consta di *Metantimoniato di Soda*, e rappresenta l' antimonio tutto del misto. — Raccoglierassi sopra di un filtro, ed ivi si laverà con miscugli d'alcool e d'acqua, risultanti dapprima di 3 vol. d'acqua ed 1 vol: d' alcool; — quindi di vol: uguali d' alcool e d' acqua, e finalmente di 3 vol: d' alcool ed 1 d'acqua, cui vuolsi aggiungere alcun poco di carbonato di soda, durando il lavacro così lungamente che l' idro-

geno solforato appena appena volga al giallognolo le ultime acque.

Il liquido alcoolico contiene tutto l'arsenico e tutto lo stagno salificati in arseniato e stannato di sodio, nel quale misto l'acido cloroidrico produce un copioso precipitato che debbesi solforizzare mediante una continuata corrente di solfido idrico. — Si filtra il misto, e si scalda fintantochè l'alcool tutto ed il solfido idrico sieno dissipati, quindi vi si fa passare alcun poco di acido solforoso, e dopo, novellamente dell' idrogeno solforato il quale per lo più precipita pure ancora un poco di trisolfuro d'arsenico.

L'analisi di questi misti sulfuri cioè di stagno e d'arsenico, condurrassi come precedentemente accennammo, vale a dire si scalderanno in una corrente di idrogeno solforato, pel quale lo arsenico tutto si volatilizza in solfuro da farsi condensare nell'ammoniaca, e nuovamente precipitare in solfuro mediante l'acido cloroidrico *(Vedi)*.

Il solfuro di stagno residuale fornisce per ossidazione il peso dello stagno metallico, come precedentemente accennammo.

Il metantimoniato di soda rimasto sul filtro discioglierassi in un miscuglio di acido tartarico e cloroidrico, ed il contenuto antimonio verrà novellamente precipitato in trisolfuro mediante il solfido idrico in corrente gassosa; — il solfuro ottenuto si ossida finalmente con l'acido azotico, e puossi valutare in doppio modo, cioè:

a - deducendolo dall'acido solforico dello solfo;

b - deducendolo dall' ossido antimonioso-antimonico residuale. *(Vedine il modo precedentemente descritto, mediante l'ossido di mercurio)*.

Ecco i dati numerici di questo procedimento analitico

a - Per l'acido solforico.

P: 100 di	*Solfato di Barite*	= S 13,73	Trisolfuro 110,4
	Ossido antim: ant:	= Sb 79,22	

Quando abbiasi un misto dei solfuri dei tre precitati metalli, e solamente si tratti di constatare la simulta-

nea loro presenza, basterà farli digerire con una soluzione di carbonato d'ammonio, il quale discioglie il solfuro d'arsenico, tutt'al più misto ad alcun poco di solfuro di stagno. — Lo arsenico si riprecipita in solfuro mediante l'acido cloroidrico, e puossi riconoscerne la natura sciogliendone alcun poco nella minor quantità di acqua regia, e cimentando il liquido nello apparecchio di Marsh. — I solfuri indisciolti, si tratteranno dentro una capsula con acido cloroidrico ed un poco di clorato potassico, e quindi il liquido resultante introdurrassi dentro un altro piccolo apparecchio di Marsh con acido solforico diluito, e lo zinco. Lo antimonio si svela con le sue macchie caratteristiche, scevre in tal modo da mistura alcuna di arsenico; — e quanto allo stagno, ritroverassi nello stesso apparecchio di Marsh in polvere fine metallica, promiscuata allo zinco indisciolto, da cui è facile separarlo meccanicamente, e riconoscerne la natura, sciogliendolo nell'acido cloroidrico, ed il resultante cloruro cimentando col bicloruro mercurico, ovvero col cloruro d'oro *(Vedi)*.

Considerata di per se sola la valutazione analitica dello stagno può sempre ridursi ai seguenti casi, cioè:

1° - Ossidazione dello stagno mediante l'acido azotico, al quale trattamento si prestano lo stagno metallico, ed i composti non contenenti un acido fisso, purchè non siavi anche un cloruro;

2° - Precipitazione dell'ossido di stagno idrato; ed a ciò prestansi bene tutti i composti dello stagno ad acido volatile, purchè non sienvi nè perossido di ferro, nè sostanze organiche;

3° - Finalmente alla precipitazione in stato di solfuro di stagno; e così fattamente possono trattarsi tutti i composti stagnici, senza eccezione.

In ultimo luogo, può lo stagno essere valutato con procedimenti volumetrici, che in vero non sono nè così diretti, ne' così semplici come quelli indicati — eccone un cenno:

Valutazione Volumetrica dello Stagno.

Esperienze

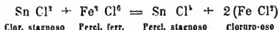
Questa operazione si fonda sopra la proprietà che ha lo jodio di superossidare lo stagno a contatto dell'acqua, essendo esso in soluzione cloroidrica, per guisa che lo jodio sparisce a proporzione del contenuto protocloruro. Il metodo si pratica nel modo seguente:

1° - Lo stagno più o meno impuro discioglierassi nell'acido cloroidrico, agevolando lo effetto mediante il contatto di una laminetta di platino, il quale facilita la rapidità della dissoluzione. — Al cloruro ottenuto aggiungesi un poco di *Tartrato doppio di potassa e di soda,* e quindi del carbonato sodico in qualche eccesso; poscia alcun poco di soluzione d'amido, e finalmente valutasi lo stagno mediante la soluzione decinormale dello jodio, fino alla produzione del colore azzurro permanente.

P: 127. *di Jodio, equivalgono a* P: 59. *di Stagno*

2° - Mediante il *Percloruro di ferro.* — Questo procedimento si fonda sopra la conversione del percloruro di stagno in protocloruro, per opera del cloruro ferrico, il quale convertesi a proporzione in cloruro ferroso; — conseguentemente, la valutazione è ridotta a determinare quanto sia il cloruro ferroso che si è prodotto nella reazione tra i sali sopracitati.

Hassi conoscenza del cloruro ferroso prodotto mediante il permanganato di potassa, e si ritiene che P: 56 di ferro sieno equivalenti a P: 59 di stagno, giusta la reazione



$$Sn\,Cl^2 + Fe^2\,Cl^6 = Sn\,Cl^4 + 2(Fe\,Cl^2)$$

Clor. stagnoso — Percl. ferr. — Percl. stagnoso — Cloruro-oso

Tal metodo si pratica mescolando la soluzione del protocloruro di stagno nell'acido cloroidrico, con una quantità determinata di percloruro di ferro, ovvero ponendo direttamente lo stagno molto diviso in una soluzione concentrata di percloruro di ferro già misto ad alquanto acido cloroidrico. — Lo stagno è rapidamente

attaccato anco a freddo, ed a soluzione compiuta, trattasi di conoscere quanto sia il cloruro ferroso prodotto per la sopraccennata sclorurazione. — A ciò sovviene la soluzione normale del permanganato di potassa, il quale debbesi graduare previamente col ferro metallico, come altrove accennammo *(Vedi Permanganato pag. 565.)*.

Se lo stagno si trovasse in condizione di bicloruro, o di biossido; ovvero se contenesse del ferro, il procedimento evidentemente non sarebbe applicabile. — In tal caso conviene disciogliere il prodotto da analizzarsi nell' acido cloroidrico, e nella soluzione porre per circa 24 ore a contatto una lamina di zinco, la quale precipita lo stagno polverulento, che debbesi accuratamente raccogliere, lavare, e quindi sciogliere nel percloruro di ferro, per valutarlo poi nel modo che venne accennato.

Se debbasi operare sopra del solfuro di stagno puro, ottenuto da una soluzione stagnica (non stagnosa) di biossido, porrassi a contatto con del percloruro di ferro, e si scalderà alquanto, separando quindi lo zolfo per filtrazione. Nel liquido valuterassi indirettamente lo stagno col permanganato, conforme fu detto, inquantochè pure in tal caso il sale ferrico è ridotto a proporzione in sale ferroso. ($Sn\,S + Fe^2\,Cl^6 = Sn\,Cl^2 + Fe^2\,Cl^4 + S$).

RADICALE ORO – ED AURICI

Generalità

Il gruppo che abbiamo impreso ad esaminare comprende, oltre lo antimonio, lo stagno e l'arsenico che gia studiammo, eziandio l' oro ed il platino, ed i più rari corpi di questa classe cioè il molibdeno, il tungsteno, lo iridio, il selenio etc. etc.

Vedemmo già che un carattere differenziale di questi radicali da tutti gli altri, è quello che le loro soluzioni acidule sono precipitate dall' idrogeno solforato, ed i resultanti solfuri sono insolubili negl' acidi minerali non concentrati, e fanno le parti di solfo-acidi ingenerando coi

solfuri alcalini dei solfosali solubili. — Conseguentemente, questi solfuri disciolgonsi nel solfidrato d'ammoniaca, nel solfuro potassico, e da queste soluzioni sono precipitati novellamente per l'aggiunta di un acido. Puossi ulteriormente di questi corpi tutti fare una utile distinzione analitica, per la proprietà che alcuni dei loro solfuri od ossidi hanno di ripristinarsi in metallo puro, quando si fanno fondere con un miscuglio di nitrato e di carbonato di soda. Tali sono l'oro, ed il platino. — Gli altri ossidi o solfuri trattati similmente, noi già lo vedemmo, convertonsi in ossidi o acidi che rimangono uniti alla soda, e questi sono lo antimonio, lo stagno, e lo arsenico.

L' ORO — **Peso Atomico 196. — Simbolo Au**

L'oro per lo più si trova allo stato nativo; più raramente consociato ad altri metalli. — Difficilmente si combina all'ossigeno. — Non lo discolgono nè l'acido cloroidrico, nè il solforico, nè lo azotico. Se l'acido azotico contenga alcun poco di acido azotoso, può scoglierne una piccola proporzione. — Del resto, sciolgonlo l'acqua di cloro, o i miscugli che lo sviluppano, e così l'acqua regia è il dissolvente per eccellenza dell'oro. Il prodotto è un tricloruro cristallizzabile, giallo = $Au\,Cl^3$.

Principali composti.

Comp: P: 100	Cloruro Auroso	= $Au\,Cl$	= Au: P: 84 66
	Percloruro	= $Au\,Cl^3$	= Au: P: 64.79
	Sesquiossido	= $Au^2\,O^3$	= Mol: = 440
	Sesquisolfuro	= $Au^2\,S^3$	= Mol: = 488

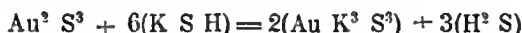
L' Ossido auroso = ($Au\,O$) **Protossido d' Oro.** — Formasi quando si versa una soluzione di azotato mercurioso (Sotto-Azotato) in una soluzione di tricloruro d'oro. È polvere leggiera di color cupo violetto, o nero, insolubile negl'acidi ossigenati; solubile nell'acido cloroidrico che lo converte in oro metallico, ed in tricloruro: — Solubilissimo nell'acqua regia. — Il riscaldamento rapidamente ne ripristina l'oro metallico.

Il Triossido d' Oro — Ossido aurico = $Au^2\,O^3$ — Polvere nerastra che rapidamente si risolve in ossigeno ed oro

metallico quando si scalda. Del resto, è insolubile nell' acido solforico o nitrico, a meno che non sieno concentratissimi, ed anco in tal caso appena può dirsi solubile. Il suo dissolvente è l'acido cloroidrico che lo converte in tricloruro, e questo forma il subbietto delle seguenti reazioni più o meno caratteristiche.

Esperienze

Il *Solfido idrico* produce nelle soluzioni auriche un precipitato nero di solfuro $= Au^2\ S^3$, solubile nell' acqua regia, insolubile nell'acido azotico, stentatamente solubile nel solfidrato d' ammonio. Questo reagente peraltro più facilmente lo scioglie se contenga dello solfo in eccesso. — Il solfuro aurico ottenuto come fu detto, per la ebollizione convertesi in sottosolfuro: entrambi questi solfuri si sciolgono nell' acqua regia, e facilmente ancora nei solfuri di potassio o di sodio.



$$Au^2\ S^3 + 6(K\ S\ H) = 2(Au\ K^3\ S^3) + 3(H^2\ S)$$

La *Potassa caustica* non precipita le soluzioni auriche, a meno che non siavi concomitanza di materie organiche, nel qual caso si precipita alcun poco di ossido auroso.

L'*Ammoniaca* precipita solamente le soluzioni auriche molto concentrate, ed il precipitato ha color giallo rossastro (*Oro fulminante*) questo composto contiene del cloro, dell'idrogeno, dell'azoto, dell' ossigeno e dell'oro — Per lungo contatto dell' ammoniaca fassi ancor più esplosivo, e si riduce perdendo cloro, in $(Au^2\ O^3,\ Az^2\ H^6,\ H^2\ O.)$

Le soluzioni auriche sono in generale ripristinate dagli agenti riduttivi con molta efficacia, ed anco lo sono dagli stessi metalli platino, argento e mercurio, purchè la soluzione non contenga acido azotico.

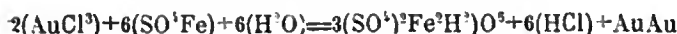
Sono agenti di ripristinazione assai usati nelle valutazioni dell' oro i seguenti, cioè:

I Sali ferrosi — (Solfato ferroso e simili)
L' Acido Arsenioso — L'Acido solforoso
Il Tricloruro d'antimonio — Il Cloruro stagnoso
L'Acido ossalico — Lo Zucchero sciolto nella potassa,

oltre a parecchie altre sostanze organiche.

Il *Solfato ferroso* sciolto, affuso nelle soluzioni d'oro, subitamente le decompone precipitandone l'oro allo stato metallico in polvere fine bruna che si raccoglie presto sul fondo del recipiente. — Il liquido appare azzurrognolo per trasparenza, dipendentemente da impercettibili quantità di oro metallico divisissimo. Il precipitato disseccato e compresso tra corpi duri, splende del colore dell'oro. — Anche in tal guisa è valutabile analiticamente.

La reazione si esprime nel modo seguente



$$2(AuCl^3)+6(SO^4Fe)+6(H^2O)=3(SO^4)^2Fe^2H^2)O^5+6(HCl)+AuAu$$

Il *Cloruro stagnoso* sciolto nell'acido cloroidrico in limpida soluzione, precipita in purpureo le soluzioni auriche abbenchè dilutissime ed il precipitato è ciò che si noma *Porpora di Cassio*, misto di stagno, d'oro, e d'ossigeno. — Il reagente stagnoso è efficacissimo a dimostrare le più esigue quantità d'oro.

L'*Acido ossalico*, come accennammo, è pure un valido riduttore dell'oro. — E può servire come il solfato ferroso a farlo valutare per quantità, come dirassi in appresso.

Similmente, l'*Acido tannico* nelle soluzioni d'oro contenenti un eccesso di potassa o di soda, vale a determinare la precipitazione del sottossido d'oro di color cupo o nero, che si raccoglie completamente dopo qualche tempo sul fondo del vaso.

Valutazioni quantitative a peso

Generalità

La facile ripristinazione dell'oro mediante il solfato ferroso, o l'acido ossalico, rende agevole la separazione di questo metallo da tutti gli altri. — Infatti, si precipita l'oro dalle sue soluzioni complesse della maggior parte degl'altri metalli, tenendo il liquido acido, ed affondendovi una soluzione di solfato ferroso, il quale separa completamente l'oro in polvere metallica, che può per decantazione lavarsi bene, e valutarsi anco fuso se occorre. La sola precauzione cui debbesi avere riguardo, è quella di aggiungere acido cloroidrico al misto, così che non possa formarsi alcun sale basico insolubile del ferro.

Nell' analisi delle piriti contenenti minime proporzioni d'oro, conviene avere ricorso all'acqua di cloro, ovvero all' ipoclorito di calce decomposto con l'acido cloroidrico, nei quali casi il cloro libero scioglie l'oro, e la soluzione quindi concentrata per evaporazione, debbesi decomporre con l'acido arsenioso, che ne precipita l'oro.

In termini generali può dirsi, che le leghe dell'oro o col rame, o con lo argento, o con altri affini metalli si prestano alla distintiva separazione pel semplice trattamento con l'acido azotico,.il quale lascia l'oro insoluto in polvere nerastra — Ancora, può l'acido solforico concentrato adoperarsi a cosiffatta separazione.

Nella concomitanza del platino, puossi questo metallo previamente distrarre, precipitandolo mediante il cloruro d'ammonio, o il cloruro potassico; — e quindi puossi nella soluzione separata dal doppio cloruro platinico, precipitare l'oro nei modi che sopra accennammo.

Nei casi nei quali lo arsenico e lo antimonio coesistano insieme con l'oro ed il platino, conviene trattar la lega minutamente divisa, a continuata corrente di cloro gas, il quale trasporta in cloruri volatili lo arsenico e lo antimonio, lasciando residuali l'oro ed il platino clorurati.

Valutazione volumetrica

Esperienza

Si effettua mediante l' acido ossalico in eccesso, versato nelle soluzioni del tricloruro d'oro, scevro d'acido azotico, ed il procedimento vale in special modo per analizzare il cloruro d'oro che si trova in commercio per gli usi della fotografia.

Occorre nella pratica di questo processo, conoscere la quantità della soluzione d' acido ossalico reagente sopra il cloruro d'oro, per valutarne la quantità residuale alla ripristinazione, mediante il permanganato potassico.

La quantità del cloruro d'oro che vuolsi analizzare scioglierassi nell'acqua stillata, e la soluzione si ridurrà ad una misura determinata, per esempio di 300. c: cub:, e vi si aggiungerà un volume determinato della *Soluzione normale d' acido ossalico (Vedi)* che presumibil-

mente ecceda quanto fa d' uopo alla completa precipitazione dell' oro. Lascierassi il misto per 24 ore in riposo a mite temperatura, e quindi essendo tutto l' oro raccolto sul fondo, si prenderanno della soluzione limpida 100 cent: cub:, ed in questi si valuterà l' acido ossalico residuale mediante il permanganato potassico. *(Vedi).*

Supponiamo per es: che avessimo aggiunto alla soluzione aurica 20 cent: cub: di soluzione normale d' acido ossalico, e che fossero occorsi da ultimo, per ipotesi 25 centim: di soluzione permanganica. — Questa quantità debbesi moltiplicare per 3 = 75 = 7, 5 d' acido ossalico normale, il quale sottratto dai 20 cent: cub: aggiunti in complesso alla soluzione aurica, lasciano 12, 5. Ora, poichè 2 at: di tricloruro d'oro decompongono 3 at: d'acido ossalico = 0,6556, avrassi 8,195 d' oro metallico.



$$2\,(Au\,Cl^3) + 3\,(C^2\,O^4\,H^2) = 6\,(CO^2) + H\,Cl + Au\,Au$$

Tricloruro — Ac: ossalico — Anid: carbon: — Ac: clor: — Oro

Leghe d'Oro e d'Argento — d'Oro e di Rame.

Esercitazioni

Rame e Oro

La lega proposta discioglierassi in peso determinato in un misto di acido cloroidrico e azotico, fintantochè l' ultima traccia di metallo sia per dissoluzione scomparsa; si scalderà quindi il liquido con dell'acido ossalico per modo che tutto l'oro precipiti ripristinato. — La riduzione è completa ed il resultato è valutabilissimo:

1° - Se il liquido sia molto diluito;

2° - Se l' acido cloroidrico non troppo ecceda;

3° - Se non vi sia concomitanza di cloruro potassico (in eccesso).

L' oro raccolto per filtrazione, lavato, ed asciutto, riscalderassi a rosso insieme col filtro, e quindi si peserà. Puossi operare dentro un piccolo crogiuolo di platino ovvero di porcellana.

Il rame si precipita quindi mediante una corrente di solfido idrico, ovvero mediante la potassa caustica, e la ebollizione. *(Solfuro od Ossido).*

Oro ed Argento

Qualunque lega d'oro e d'argento può essere analizzata mediante l'acido solforico concentrato. — Debbesi la proposta lega, qualunque sia la proporzione dei suoi metalli, trattare in lamine molto sottili, dentro una capsula relativamente larga, fintantochè ogni sviluppo di gas sia cessato, e che l'acido solforico istesso incominci a volatilizzarsi in densi vapori. — L'argento è ridotto in solfato che l' acqua facilmente discioglie, ed elimina dall' oro residuale; ma per maggiore sicurezza conviene trattarlo ancora dopo i lavacri con un ulteriore piccola quantità d'acido solforico; quindi si lava completamente, si scalda a rosso, e si pesa.

Ancora puossi trattare una qualsivoglia lega d' oro e d' argento col bisolfato di potassa per fusione, nel qual caso l' oro è ripristinato e si trova residuale dopo il trattamento con l'acqua.

In generale l' oro e l' argento in lega si separano pel semplice trattamento con l' acqua regia, per la quale l' oro è disciolto, e l' argento si residua in cloruro, direttamente valutabile; l' oro quindi si separa in metallo ripristinato mediante l' acido ossalico, o il solfato ferroso conforme fu detto. Procurerai che il liquido aurifero perda per evaporazione l' acido azotico completamente. Siffatto modo d'analisi risponde perfettamente se la lega contiene meno di 15 per 100 di argento. — Se ne contenesse 80 per 100, allora converrebbe adoperare il solo acido azotico puro, il quale scioglie lo argento dalla lega ridotta in lamine molto sottili, e lascia insoluto l' oro metallico.

Precipiterassi lo argento in cloruro mediante l' acido cloroidrico; — e l' oro, per essere certi della sua purezza discioglierassi nell' acqua regia, e dalla soluzione verrà precipitato mediante l' acido ossalico, ovvero il solfato ferroso.

Se poi la lega proposta contenesse tra 15 e 80 per 100 di argento, non si potrebbe estrarne la totalità dello argento mediante l' acido azotico, e nè per converso si potrebbe separar tutto l' oro con l'acqua regia, in quan-

tochè il cloruro d'argento che formasi ricopre di uno strato la lega, e la sottrae alla ulteriore azione dissolvente dell'acido. — Per leghe siffatte fa d'uopo ricorrere alla fusione col piombo puro (3 volte il peso del saggio) in un crogiuolo di porcellana. La resultante lega piombifera si presta bene al trattamento con l'acido azotico, inquantochè esso ne scioglie il piombo e lo argento, lasciando l'oro metallico che facilmente si separa per filtrazione.

L'argento precipiterassi quindi con l'acido cianoidrico, ovvero con l'acido cloroidrico, purchè la soluzione in questo ultimo caso sia diluita molto, e fatta bollire.

Saggio delle Monete d' oro.

Generalità

Quest' analisi vuolsi fare col concorso del piombo precedentemente allegato, o come tecnicamente si dice, per *inquartazione*.

Le leghe degl' oggetti d' oro variano di composizione secondo certi limiti che la legge o la convenzione commerciale ha stabilito. Quindi per le monete quello che dicesi titolo legale è di novecento millesimi, e la tolleranza è di 2 per 1000. — Per le medaglie la composizione normale è di P: 916 per 1000, e la tolleranza è di 2 millesimi. Quanto agli altri oggetti d' oro per ornamento etc: vassi nell' uso tra P: 750 a 920 + d' oro per 1000 con una tolleranza di 3 millesimi.

È noto che gli orafi valutano il titolo degli oggetti d'oro con un processo empirico, che dicesi del *paragone*, e consiste nel produrre sopra una pietra quarzosa durissima, e di color bruno, una traccia aurea per sfregamento con l' oggetto che debbesi esaminare, e questa traccia toccar poi con una goccia o meno d'acqua regia, composta di

Acido cloroidrico	P. 2
Acido nitrico a 1, 34	» 98

La traccia aurea per questo tocco si assottiglia o diminuisce a proporzione dell' oro contenuto nell' oggetto

del saggio; ma per conoscerne comparativamente il valore fa d'uopo avere a disposizione diverse leghe d'oro e di rame ad un titolo bene determinato, con le tracce delle quali paragonare quella della lega che vuolsi conoscere; ed appunto a questo oggetto hanno i saggiatori una stelletta metallica all'estremità dei raggi della quale sono saldate in piccola quantità le leghe ad un titolo d'oro ben definito, e cioè per lo più a 750, 740 e 760 millesimi. Così, accanto alla traccia fatta sulla pietra di paragone con l'oggetto ancorchè minutissimo che è subbietto d'esame, si produce una simile traccia con la stelletta, e poi si toccano a confronto con una goccia o meno dell'acqua regia sopra indicata, e si esamina il colore che queste linee d'oro prendono sotto l'influenza dell'acido, ed il modo loro di comportarsi. — Tal guisa di saggiare gli oggetti d'oro non è suscettibile di indicazioni superiori ad $^1/_{100}$ di approssimazione.

L'analisi di una lega d'oro e di rame fassi generalmente per coppellazione, ma non puossi utilmente questo metodo adoprare a menochè non si verifichino certe proporzioni tra l'oro ed il rame, od anco l'argento della lega. Fa d'uopo aggiungere infatti dello argento alla lega d'oro e di rame, perchè il bottone metallico che viene dalla coppella contenga la totalità dell'oro. La esperienza infatti ha insegnato che le semplici leghe d'oro e di rame coppellate col piombo, non danno nè il contenuto oro in totalità, nè questo è affatto scevro di rame, e neppure di piombo. — L'aggiunta dello argento ad una lega di cui si conosca approssimativamente la quantità del contenuto oro, corregge affatto i precitati difetti, e san bene i pratici che una lega composta di 3 parti d'argento ed 1 parte d'oro egregiamente si presta alla analisi mediante l'acido nitrico, e quindi procedesi alla preparazione di una lega siffatta, operando con la coppella.

Determinato pertanto il titolo approssimativo di una lega d'oro qualunque, mediante la pietra di paragone, aggiungerassi a tal lega una quantita d'argento tripla di quella dell'oro contenuto, e quindi il piombo che è necessario per la coppella:

Ed è questo appunto ciò che nomasi la *inquartazione*. La proporzione del piombo varia secondo il titolo della lega aurifera nel modo seguente, cioè:

Titolo della lega	Piombo da aggiung:	Titolo della lega	Piombo da aggiung:
1000 mill: . .	P: 1	500 mill: . .	P: 26
900 » . .	» 10	400 » . .	» 34
800 » . .	» 16	300 » . .	» 34
700 » . .	» 22	200 » . .	» 34
600 » . .	» 24	100 » . .	» 34

Esercizio

E così dunque, dato che abbiasi ad analizzare una moneta d'oro il titolo della quale fosse di 900, se ne dovrebbe pesare grammi 0, 500 = gr: 0, 450 d'oro, e vi si dovrebbero aggiungere per la inquartazione, gr: 1, 350 d'argento, e dovrebbersi adoperare per la coppellazione grammi 5 di piombo. — Si incomincia pertanto dallo introdurre nella piccola coppella già disposta nella muffola del fornello previamente scaldato al rosso, il piombo suddetto, e quando il metallo è in piena fusione vi si introduce il misto della lega d'oro e d'argento contenuta in un cornetto di carta, e se ne effettua la coppellazione secondo i modi ordinari, e cioè si sostiene il fuoco ben vivamente e si ritrae la coppella subito dopo il fenomeno della folgorazione *(Vedi)*. Freddato il bottone metallico, si libera dalle parti eterogenee provenienti dal contatto della coppella, poi si assottiglia sul tasso d'acciaio, si rincuoce nella muffola, e per successive laminature si riduce in foglia sottile, la quale accartocciata si sottopone al trattamento dell'acido nitrico.

A questo oggetto si introduce in un piccolo matraccio a lungo collo, e si tratta con 30 grammi d'acido nitrico a 22 gradi dell'areometro di Baumè, e vi si fa bollire per circa 10 minuti, dopo dei quali l'acido si decanta accuratamente, e si rinnovella con altro a gradi 32; così procedendo per 2 volte consecutive dopo le quali puossi ritenere che l'oro della lega è del tutto isolato. Decantato l'acido, empirassi d'acqua il matraccio per deter-

gere l'oro, la sottile lamina del quale affuocherassi nella muffola del fornello, tanto che acquisti bastevole consistenza perchè si possa senza romperla, maneggiare. — Così si pesa, e puossi ritenere che il dato della esperienza si approssima di un mezzo millesimo al vero.

PLATINO E PLATINIFERI

PLATINO — **Peso atomico.** 99.

Caratteri — Bianco tra l' argento, e lo stagno — duttile, malleabilissimo — tenace quasi come ferro — pesante specif: 21,53, inalterabile all' aria — infusibile, tranne alla fiaccola del cannello a idrogeno e ossigeno — inalterabile per lo elettrico. — Solubile nell'acqua regia, non negli acidi soli, solforico, azotico, o cloroidrico.

Avvertenze

Non calcinare nei crogiuoli di questo metallo, nè corpi che possano cedere metalli liberi, nè corpi solfurei e fosforici od antimonici, nè alcali caustici. — *(Vedi crogiuoli).*

Serie de' suoi composti più interessanti

Protossido	=	$Pt\,O$	**Protosolfuro**	=	$Pt\,S$
Biossido	=	$Pt\,O^2$	**Bisolfuro**	=	$Pt\,S^2$
Idrato	=	$\left\{ \begin{matrix} Pt'''' \\ H^4 \end{matrix} \right\} O^4$	**Idrato altro**	=	$\left(\begin{matrix} Pt \\ H^2 \end{matrix} \right\} O^2$
Cloruro	=	$Pt\,Ch^2$	**Bicloruro**	=	$Pt\,Ch^4$

I doppi cloruri che il cloruro di platino ingenera combinandosi ai cloruri alcalini, simboleggiano siffattamente $Pt\,Ch^4$, 2(M Ch) (*esempio, quel di potassio*).

Il platino si trova allo stato nativo ed in combinazione con altri metalli. — Havvi dell'oro monetato che ne contiene $^1/_{100,000}$ e questo rimane indisciolto ed unito all'oro, quando la lega si tratta con acido solforico concentrato, il quale scioglie il rame e lo argento, e lascia l' oro platinifero indisciolto. — Il platino affatto puro non si

discioglie negl' acidi soprannotati, ma se contenga alcun poco di altri metalli, e segnatamente d' argento, anco l' acido nitrico alcun poco lo scioglie. Non havvi temperatura di fornello che valga a fonderlo; ma è attaccato facilmente dai metalli ridotti, dagli alcali caustici etc: Così lo arsenico, l'antimonio, il piombo che si riscaldino in stato d' ossidi, ed in via di riduzione a contatto del platino, vi si allegano, lo deteriorano, e ne provocano la fusione.

Gli Ossidi del Platino

1° - Ossido platinoso — $Pt^2 O$
2° - Ossido platininico — $Pt\ O$

Il primo si precipita in idrato che è polvere nera, quando si versa la potassa in una soluzione di cloruro platinoso. — Scaldato, convertesi in ossido anidro, e bentosto in platino metallico. — L'altro, cioè il biossido si separa dalla soluzione platinica nell' acqua regia per l' aggiunta della potassa, o la successiva precipitazione mediante un acido. — La formula dell' idrato platinico è = $Pt\ (O^4\ H^4)$.

Ha colore bruno rossastro, si disidrata per riscaldamento, e quindi perdendo l' ossigeno, si residua in platino metallico.

Le Soluzioni platiniche e i Reagenti

I sali di platino corrispondono generalmente al biossido. Il cloruro platinoso si ottiene riscaldando il bicloruro, ed è polvere bruna la quale se è scevra di cloruro platinico non si discioglie nell'acqua, ma ben la scioglie l'acido cloroidrico fuor dello accesso dell' aria, e se questa intervenga, la soluzione è di bicloruro. La potassa e la soda sciolgono il cloruro platinoso, e l'alcool precipita da cosiffatte soluzioni alcaline il platino divisissimo che nomasi *nero di platino*.

Le reazioni caratteristiche del platino studiansi bene con la soluzione del bicloruro, o cloruro platinico *(Vedi)*.

Il *Solfido idrico* nelle soluzioni platiniche acide o neutre precipita non subitamente a freddo, un solfuro platinico

nero, = ($Pt\ S^2$,) il quale rapidamente si forma se il liquido si riscaldi, e se il solfido ecceda. — Tale sulfuro è disciolto nei polisolfuri alcalini; l'acido cloroidrico non lo discioglie, nè l'acido azotico; bensì l'acqua regia.

Il *Solfidrato d'ammoniaca* produce il medesimo effetto, cioè, determina la precipitazione del solfuro, il quale stentatamente si scioglie in un eccesso del reagente, in specie se non contenga un' eccesso di solfo.

Lo *Joduro di potassio* precipita le soluzioni platiniche in joduro nero rossastro, che pel riscaldamento si separa.

Il *Cloruro stagnoso* similmente colorisce in bruno rossastro i liquidi platinici, ma non vi provoca precipitazione. — Il platino difficilmente più assai che non l' oro è ripristinato dagli agenti di riduzione; — Cosicchè non si vede effetto nè coi sali ferrosi, nè con l' acido ossalico. — Peraltro, il cloruro platinico è decomposto dall' acido formico, specialmente se vi concorrano il carbonato di soda, ed il riscaldamento.

I reagenti veramente caratteristici del platino sono l'ammoniaca, la potassa, ed i loro sali specialmente i cloruri. Così l' ammoniaca, nelle soluzioni acide del cloruro di platino, e se non acide, il cloruro d'ammonio determinano subitamente la formazione di un precipitato cristallino di color giallo, e grave così che facilmente si separa.

Questo precipitato è un doppio cloruro di platino e d' ammonio, ovvero un Cloroplatinato d' ammonio = ($Pt\ Cl^4$, $2(Az\ H^4\ Cl)$ Un similissimo effetto è prodotto con le soluzioni platiniche nelle condizioni sovraccennate dalla potassa, ovvero dal cloruro potassico, ed il composto è similmente un Cloroplatinato potassico = $Pt\ Cl^4, 2(K\ Cl)$ Questi precipitati sono solubili in un eccesso dell' alcali, non del sale alcalino. — Peraltro, tali soluzioni subitamente sono scomposte dall' acido cloroidrico che ne riprecipita i doppi sali sopraindicati. — I cloroplatinati di potassio o d'ammonio quasi affatto non si disciolgono nell' acqua; non si disciolgono negli acidi e non punto nell' alcool. — Tali prerogative fan sì che possano egregiamente servire alla valutazione quantitativa del platino, come per converso del potassio, o dell' ammonio *(Vedi).*

Nelle soluzioni molto diluite non puossi ottenere la formazione dei precipitati di cui dicemmo, se non che evaporando la soluzione mista del reattivo, e riprendendo poscia il residuo con l' acqua alcoolizzata.

Tutti i composti platinici sottoposti nella parte interna della fiamma al cannello, sono ridotti in platino spugnoso, senza fornire perle colorite nè col borace, nè col sale microcosmico.

Valutazione quantitiva del Platino

Generalità

Può dirsi in termini generali che il platino facilmente si separa da quasi tutti gli altri metalli, per l'assoluta sua insolubilità negli acidi cloroidrico, o azotico. — Dall' oro facilmente e si distingue e si separa in una data soluzione, mescolandovi alcun poco di cloruro d'ammonio (*Sale ammoniaco*) ed evaporando il misto a moderata temperatura. Se quindi il residuo si riprenda con l'acqua alcoolizzata, il platino rimane insolubile in cloroplatinato d'ammonio, mentre l'oro passa in soluzione, e puossi riconoscere e completamente precipitare mediante l'acido ossalico, il solfato ferroso, etc. etc. *(Vedi)*

Il platino è precipitato quasi sempre essendo esso in condizione di cloruro platinico acido. — In tali soluzioni assai concentrate, ed acide come dicemmo, si aggiunge dell'ammoniaca quanta fa d' uopo a saturare la maggior parte dell' acido, ma non così che un qualche eccesso non ne rimanga nel misto; l'ammoniaca determina la precipitazione del doppio cloruro, o cloro-platinato insolubile, ma in ogni modo conviene aggiungere una assai grande quantità di alcool assoluto al miscuglio. — Dopo 24 ore di riposo, raccoglierassi il precipitato sopra di un filtro non pesato, ed ivi si laverà con alcool a 80 per 100, fintantochè questo cessi di sciogliere alcun che sia valutabile. Il precipitato salino, insiememente al filtro si decompone in un crogiolo di porcellana coperto, scaldando per quanto lungamente occorra, affinchè tutti i vapori di sale ammoniaco sien dissipati.

Allora puossi scoprire il crogiuolo, e mantenendolo inclinato sopra la fiamma si farà sì che i residui del filtro completamente si brucino, e da ultimo spingerassi ancora il fuoco a molto forte temperatura, aggiungendo se faccia d'uopo un poco di acido ossalico al residuo, per accertarsi che la scomposizione abbia il suo compimento. — Ovvero ancora, se abbiansi a ridurre quantità notabili di doppio sale, se ne procurerà la scomposizione in una corrente di gas idrogeno.

In questo modo di valutazione non bisogna dimenticare quanto segue, cioè:

1º - Che l'alcool con cui si lava scioglie piccolissime quantita del doppio sale precipitato;

2º - Che nella calcinazione può avvenire il disperdimento di piccole porzioncelle di sale platinico, travolto coi vapori del sale ammoniaco.

Del resto, non si potrebbe il platino valutare rigorosamente dal peso del cloruro doppio non decomposto, inquantochè l'alcool con cui si lava non lo libera del tutto dal cloruro d'ammonio che lo accompagna, e per converso, l' alcool istesso scioglie come dicemmo e trasporta alcun poco del doppio sale a pura perdita del resultato analitico.

Il doppio cloruro di platino e d' ammonio è costituito da dei minuti cristalli di color giallo citrino, quasi polverulenti, gravi, ottaedrici, duri, difficilmente solubili nell' acqua fredda, e meglio nell' acqua calda.

P: 1. di Sale esig:	*Alcool assoluto.* P:	26535	**per sciogliersi.**
	Alcool a 76. . »	1406	
	Alcool a 55. . »	665	

La presenza di un acido ne favorisce molto la solubilità. La composizione di questo sale, considerata nei rapporti delle ricerche analitiche puossi utilmente significare nel seguente modo, cioè $(Az\,H^4)^2\,Cl^2,\ Pt\,Cl^4)$

2º - (AzH^3)	— 34,00	— 7,61	Az^2	— 28,00	— 6,27
2º - $(Cl\,H)$	— 72,00	— 46,33	H^8	— 8,00	— 4,79
1º - $(PtCl^4)$	— 339,00	— 76,06	Cl^6	— 213,00	— 47.64
			Pt	— 197,00	— 44,30
Molec:	446,00	100,00	*Molec:*	446,00	100,00

Precipitazione del Platino in doppio Cloruro Platino-Potassico.

Come avvertimmo, il doppio cloruro di platino e di potassio che si produce nelle soluzioni platiniche per l'aggiunta della potassa, o del cloruro di potassio, è caratteristico, insolubile e valutabile quantitativamente tanto in riguardo al platino, come al potassio.

Data pertanto una soluzione di cloruro platinico acida, e non troppo diluita, vi si affonderà una soluzione di potassa caustica pura, tanta da non neutralizzare del tutto l'acido libero, e quindi aggiungerassi del cloruro di potassio in leggiero eccesso, e finalmente una notabile quantità d'alcool assoluto. — Abbandonato il misto per 24 ore a se stesso, raccoglierassi il precipitato sopra di un filtro pesato, ed ivi si laverà con alcool a 70 cent: quindi si asciugerà a + 100 gradi, e ridotto a peso costante, valuterassi.

Peraltro nelle determinazioni di molto rigore fa d'uopo decomporre questo sale in una corrente di gas idrogeno bene asciutto, per risiduarlo in platino metallico, ed in cloruro potassico. — Questo si asporta con l'acqua; e quello rimane indisciolto.

A tale oggetto, della quantità del sale doppio suddetto, se ne prenderà un peso determinato che introdurrassi in un tubo a palla, vuoto, bene asportando del sale introdottovi tutte quelle particelle che fossero rimaste nelle branche tubulari dello apparecchio. In un modo o nell'altro debbesi esattamente conoscere la quantità del doppio cloruro che venne introdotto nella piccola palla di riduzione. — Scaldasi gradatamente a rosso il precipitato nella corrente dell'idrogeno, fintantochè sia cessato del tutto lo svolgimento dei vapori cloroidrici; — lo che si vede avvicinando una bacchetta di vetro inumidita d'ammoniaca, all'orifizio del tubo di uscita del gas. Compiuta pertanto la riduzione, e freddo il tubo, empirassi d'acqua stillata, e con precauzione si eliminerà il cloruro di potassio solubile, si laverà il platino residuale, ed asciugato il tubo mediante il riscaldamento e la corrente dello idrogeno asciutto, si peserà il plati-

no, e ragguaglierassi alla quantità totale del precipitato complessivamente ottenuta.

Il doppio cloruro di platino e di potassio può anco direttamente servire fino ad un certo punto di base al calcolo relativo alla valutazione del platino, o del potassio, inquantochè puossi facilmente lavare ed asciugare senza scomposizione sensibile. — Esso cristallizza in piccoli ottaedri di color giallo rossastro, e talvolta si precipita in polvere giallo citrina. — L'acqua fredda difficilissimamente ne scioglie; meglio si scioglie a caldo, ma sempre in esiguissime proporzioni. — L'alcool ne scioglie assai meno.

1 P: di Sale esige	*Alcool assoluto* . . .	P: 12083
	Alcool a 76	» 3775
	Alcool a 55	» 1053

L'acido cloroidrico libero aumenta assai la sua solubilità; completamente lo scioglie la potassa caustica. Non si altera all'aria, nè muta di composizione a + 100. Si decompone al calor rosso intenso, ma non completamente mai, tanto che come vedemmo, fa d'uopo scaldarlo in una corrente d'idrogeno asciutto, ed agevolare lo effetto mediante l'aggiunta di un poco d'acido ossalico. — Formula = $(K^2 Cl^2, Pt Cl^4)$.

Composizione	2. *Potassio* . . .	78,22	— 16,00	P: 100
	1. *Platino* . . .	197,00	— 40,48	
	4. *Cloro*. . . .	213,00	— 43,52	

Ed a Cloruro di potassio, e Cloruro di platino.

Composizione	2. *Clor: di Potas:*	149,14	— 30,51	P: 100
	1. *Clor: di Platin:*	339,00	— 69,49	

NB. Il sale asciutto anco a temperatura di 140 gradi sempre ritiene 5 per 1000 d'acqua.

Minerale di Platino — Esercizio Analitico

Il Minerale di platino consta ordinariamente di p: 74 a 86 per 100 di platino, con un poco di palladio, di rodio, di iridio, d'osmio, di rutenio, di ferro, di rame, e talora anco d'argento e di piombo. Commisti al minerale trovansi pure dei granuli di iridio libero, d'oro, di ferro

magnetico, di ferro titanato e cromato, di spinello etc. Quando vuolsene ottenere il platino si tratta il minerale primieramente con acido cloroidrico che ne trae tutto il ferro; e quindi si attacca a lungo con l'acqua regia la quale discioglie il platino con l'oro, il palladio ed un poco di iridio. Eliminato lo eccesso dell'acido cloroidrico per evaporazione se ne precipita il platino mediante il sale d'ammoniaco; ossivvero si mescola la soluzione con un eccesso di calce operando nella oscurità, ed in tal guisa tutti gli ossidi metallici vengono eliminati, il platino tranne. Nel liquido filtrato ed acidulato d'acido cloroidrico si precipita il platino mediante lo zinco, e la polvere platinica disceverata dallo zinco mediante un trattamento con l'acido cloroidrico, disciogliearassi nell'acqua regia, e dal cloruro così ottenuto, avrassi il platino precipitato in doppio cloruro platino-ammonico, dal quale si ottiene per calcinazione spugnoso il platino residuale.

Quando poi si debba eseguire un'analisi separativa dei varj componenti il minerale di platino del commercio, puossi procedere nel seguente modo.

L'oro che per lo piu vi esiste in pagliuzze si estrae facilmente e pel primo, facendo digerire 10 grammi del minerale greggio in un'acqua regia di poca concentrazione. Quando più non si scorgono vestigi d'oro nel minerale, decantasi l'acido dal residuo insolubile, si evapora così che tutto l'acido azotico sia eliminato, quindi si diluisce con l'acqua, e se ne precipita l'oro mediante l'acido ossalico e la ebollizione *(Vedi).*

La materia sabbiosa determinerassi nel seguente modo. In un crogiuolo di terra si fonde un poco di borace e si cospargono le sue pareti come ad intonaco di un poco del sale fuso, quindi vi si pongono 8 grammi d'argento puro in pezzetti, e poi due grammi del minerale di platino, e finalmente si copre il misto con 10 grammi di borace fuso. Scaldasi a grado a grado, e da ultimo fortemente così che lo argento si fonda decisamente.

Dopo il raffreddamento, si avranno tutte le materie sabbiose ridotte in scoria, e tutti i metalli del minerale raccolti insieme nel globulo dello argento.

Dei granuli del platino siffattamente ottenuti se ne sciolgono 10 grammi in un miscuglio di 5 parti d'acido cloroidrico fumante, ed 1 parte di acido azotico concentrato. Questa operazione si pratica dentro una storta munita di allunga, e di recipiente che debbesi diligentemente mantener freddo, e la distillazione si spinge tanto che il miscuglio acido abbia una densità siropposa. A tal punto per raffreddamento si vede rappresa in massa; la quale discioglierassi nella minore quantità d' acqua possibile, ed il resultante liquido limpido verrà separato dal residuo insolubile. L' acido distillato contiene dell' acido osmico, ed è per lo più colorito in giallo da qualche poco del prodotto della storta, meccanicamente trasportato nella distillazione. Debbesi pertanto riversare sul residuo medesimo della storta, e novellamente distillare, completando così la già imperfetta dissoluzione.

Il nuovo prodotto così ottenuto per distillazione, contiene dell' acido osmico, e debbesi saturare con ammoniaca, per estrarne l' osmio, cioè evaporandolo a secco dopo l'aggiunta di un poco di sale ammoniaco, e scaldando la massa residuale dentro una piccola storta, fino al punto che il cloruro d' ammonio incominci a volatilizzarsi. — L'osmio rimane quando si riprende con l'acqua il residuo.

Ancora si può saturare imperfettamente il liquido osmifero con un miscuglio di idrato di calce, e di un formiato alcalino, facendo bollire il misto fintantochè l' osmio ripristinato veggasi ridotto in polvere di color bruno, che debbesi scaldare a rosso in una corrente di idrogeno, e finalmente pesare.

La soluzione contenente il platino, filtrerassi sopra un filtro anticipatamente pesato, per liberarla dal residuo insolubile, il quale è un osmiuro di iridio, così valutabile. La soluzione debbesi evaporare a secco ed il residuo scalderassi a 150 gradi, per trasformare il percloruro di iridio in sesqui-cloruro. Trattasi allora con un poco d' acqua commista ad acido cloroidrico il residuo, e vi si aggiunge una soluzione concentrata di sale ammoniaco; si filtra il precipitato, e si lava dapprima con una soluzione diluita di cloruro d' ammonio, e quindi

con l'alcool. Il sale doppio che è d' ammonio e di platino, decomporrassi cautamente in una corrente di gas idrogeno asciutto, coadiuvando la ripristinazione mediante un poco d' acido ossalico *(Vedi Platino)*.

Ottiensi così una lega di platino e iridio che si deve pesare, e di bel nuovo trattare con acqua regia non concentrata. L' iridio rimane insolubile, e calcinerassi in una corrente d' idrogeno.

L' acqua madre da cui venne precipitato il doppio cloruro di platino e d' ammonio ec: verrà concentrata per evaporazione insiemente alle acque di lavacro, quindi scaldata con acido nitrico concentrato per scomporre il sale ammoniaco, e finalmente si saturerà di cloro fintantochè abbia preso il colore rosso bruno delle soluzioni di percloruro d' iridio. — Si evapora a secchezza a bagno-maria ed il residuo triturato si lava con alcool a 80 per 100, quindi si filtra, e si lava il filtro tanto che l' alcool finalmente passi incoloro. I liquidi alcoolici riuniti contengono onninamente il ferro ed il rame, valutabili come altrove si narra.

Il sale insolubile residuale di tal trattamento, oltre l' osmio, il rutenio etc: contiene il platino tutto, e dovrà essere lavato con una soluzione diluita di sale ammoniaco, fintantochè l' acqua che passa di color rosso sia scolorita. Tale dissoluzione che contiene il rodio tutto e il palladio, debbesi evaporare a secco, ed il residuo calcinato dapprima con precauzione in un crogiuolo di platino, ridurrassi in una corrente di idrogeno. Il metallo ottenuto si pesa, e quindi si pone a contatto di un acqua regia debole la quale scioglie tutto il palladio con alcune traccie di rodio. — Si evapora a secchezza, si riprende il residuo con alcune goccie di lissivia di soda, e se ne precipita il palladio mediante una soluzione satura di cianuro di mercurio. Il precipitato ottenuto si lava, si dissecca, e si calcina al solito in una corrente di idrogeno. Il residuo è palladio che puossi direttamente pesare.

Il liquido che contiene il rodio, dovrassi leggermente alcalizzare di soda, evaporare a secco, e quindi calcinare per eliminarne il mercurio, e finalmente, ripren-

derassi con l'acqua. — L'ossido d'iridio rimane insolubile, e potrassi aggiungere al residuo della dissoluzione palladica, per decomporlo tutto mediante la corrente dello idrogeno a calor rosso.

Quella parte del sale che rimase insolubile nel cloruro d'ammonio, e che contiene dello iridio ed il platino, farassi digerire con una soluzione diluita di cianuro potassico, a poco a poco aggiunto, così che il colore del liquido diventi giallo bruno, non cupo. Avrassi allora un cloroplatinato di potassio e d'ammonio, che debbesi lavare con una soluzione di sale ammoniaco. Tal sale calcinato a rosso, ed aggiuntovi in sul finire della operazione alcun poco di acido ossalico, si residua in platino, ed in cloruro potassico che l'acqua completamente distrae.

Il liquido filtrato contiene l'iridio, e debbesi evaporare a secchezza, poi calcinare così che tutto il sale ammoniaco si dissipi; finalmente si fonde con un poco di nitro. L'alcali sarà eliminata per lavacri dal sesquiossido d'iridio, insolubile, e quindi questo ridurrassi in una corrente d'idrogeno. Un nuovo lavacro elimina finalmente ogni quantità di potassa residuale.

GRUPPO 1° — CLASSE *B*

Generalità

Dividemmo il 1° Gruppo dei metalli precipitabili dal solfido idrico nelle soluzioni cloroidriche in due Classi: *(Vedi pag. 813)*, dipendentemente *dalla solubilità dei loro solfuri* nel solfidrato d'ammoniaca, e cioè:

A — Solubili } nel Solfuro d'ammonio
B — Insolubili }

La Classe seconda del 1° Gruppo comprende pertanto.

Il Piombo	— Lo Argento	— Il Mercurio
Il Bismuto	— Il Rame	— Il Cadmio
Il Palladio	— Il Rodio	— L'Osmio etc.

Le soluzioni di questi metalli, comecchè acide alquanto, danno precipitati i loro solfuri mediante il solfido idrico,

ed i solfuri prodotti, non sono solubili, come dicemmo, nel solfidrato d'ammoniaca, o nei solfuri di potassio o di sodio (1), nè a somiglianza dei solfuri d'antimonio, o d'arsenico producono coi solfuri alcalini dei sottosali, analoghi ai sali ossigenati corrispondenti.

La separazione dei metalli di questo gruppo nelle due sezioni summentovate è facilissima, avvegnachè il solfido idrico li precipiti tutti in solfuri, e questi poi sieno agevolmente separati pel contatto più o meno prolungato col solfidrato di ammoniaca. La soluzione solfidrica che resulta è scevra dei solfuri di piombo, d'argento, di mercurio etc: e può del resto dare novellamente precipitati i solfuri disciolti, mediante l'aggiunta dell'acido cloroidrico; — lo che già vedemmo.

PIOMBO E PIOMBIFERI

PIOMBO — SATURNO.

Peso atomico 207 — Molecolare? — Simb. Pb.

Serie de' suoi composti

Sottossido	= $Pb^2\ O$		**Cloruro**	= $Pb\ Ch^2$	
Protossido	= $Pb\ O$		**Bromuro**	= $Pb\ Br^2$	
Minio	= $Pb^3\ O^4$		**Solfuro**	= $Pb\ S$	
Biossido	= $Pb\ O^2$		**Piombo-etilo**	= $Pb\,(C^2\,H^5)^2$	
Idrato	= $Pb\left\{\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right.$		**Solfato**	= $\left.\begin{matrix}SO^2\\Pb\end{matrix}\right\}O^2$	

Lo Azotato di piombo è $= \left.\begin{matrix}Az\,O^2\\Pb\\Az\,O^2\end{matrix}\right\}O^2 = (Az^2\,O^4\,Pb)$

Piombo metallico

Notissimo, fusibile a + 322 cent: pesante 11,45. Volatile ad altissima temperatura, cristallizzabile, attaccato

(1) Si eccettuano il Solfuro di mercurio che un qualche poco è solubile nel solfuro di potassio o di sodio; — ed il Solfuro di rame che un qualche poco si scioglie nel solfidrato d'ammonio.

a caldo dall' acido solforico, —.solubile nell'acido azotico, poco nell'acido cloroidrico; assai bene nell' acqua regia, e nell'acido acetico, ossidato e sciolto dagli alcali — *(Piombati)*.

Esperienze

Un utile esercizio è quello di procurare alla fiamma del cannello la ossidazione e la disossidazione del piombo, dentro una piccola cavità di carbone. — Il piombo facilissimamente si fonde, alla fiamma esterna si ossida, e l' ossido prodotto che è giallo rossastro, ritorna metallo in globuli splendenti alla fiamma interna, o di riduzione.

Tutti i composti del piombo mescolati ad un poco di carbonato di soda, ovvero un poco di cianuro potassico e scaldati alla fiamma di riduzione, danno globuli di piombo metallico. — Veggasi per esempio il fatto:

a - Con un poco di Litargirio;
b - Con un poco di Solfato di piombo.

il composto piombifero misto con carbonato di soda, si umetta appena, e quindi si espone alla fiamma di riduzione.

La constatazione delle varie proprietà caratteristiche delle soluzioni piombose può farsi o con lo acetato di piombo, ovvero con lo azotato. — Lo studioso può vedere utilmente come il piombo metallico:

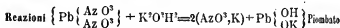
a - Non si discioglie nell'Acido Solforico } a freddo
b - Non nell'acido Cloroidrico }

e appena appena si discioglie operando a caldo.

L' acido azotico facilmente lo attacca, ed il resultante sale, che in maggior copia si produce, se l' acido sia diluito, per raffreddamento si separa in gran parte cristallizzato. — Ora si avverta, che l'acqua che contenga dell'acido carbonico, o dei sali terrosi, o solfati, sempre preduce una soluzione non punto limpida dei sali di piombo

Del resto, data una soluzione piombosa (per esempio di azotato, o acetato) comporterassi coi varj reattivi nel seguente modo caratteristico:

1° - La *Potassa caustica* li precipita in bianco di idrato d' ossido di piombo, ed il precipitato è solubile anche in un eccesso del reagente, più prontamente a caldo.



Reazioni $\left\{ Pb \left\{ \begin{matrix} Az\,O^3 \\ Az\,O^3 \end{matrix} \right\} + K^2O^2H^2 = 2(AzO^3,K) + Pb \left\{ \begin{matrix} OH \\ OK \end{matrix} \right\} \right.$ Piombato

2° - L'*Ammoniaca* non precipita di subito la soluzione dello acetato di piombo, e lo idrato che finalmente si forma, non si discioglie in un eccesso dell'ammoniaca, (questo reagente determina la formazione di un acetato tribasico solubile, che un eccesso dell'ammoniaca decompone precipitandone l'ossido idrato).

3° - Il *Carbonato di Soda* determina nelle soluzioni piombose, un precipitato bianco di carbonato di piombo. *(La Biacca).*



$Pb \left\{ \begin{matrix} Az\,O^3 \\ Az\,O^3 \end{matrix} \right\} + C\,O^3, Na^2 = \left\{ (Az\,O^3, Na)2 + CO^3\,Pb \right.$

Il carbonato di piombo è insolubile in un eccesso del precipitante. È parimente insolubile nel cianuro potassico.

4° - Le soluzioni piombifere sono precipitate:

a - Dall'Acido solforico concentrato o diluito:

b - Dalle soluzioni dei Solfati, per es: di soda, di magnesia.

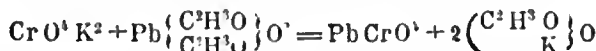
Il precipitato che ottiensi è = ($Pb\,SO^4$). *(Vedi pei suoi caratteri più oltre).*

Le soluzioni di un sale di piombo non acide troppo

Sono precipitate { dal Cromato di potassa / dal Fosfato di soda / dall'Ossalato d'ammoniaca

Tutti questi precipitati sciolgonsi appena nell'acido azotico diluito.

Se abbiasi precipitato il piombo in cromato, mediante il cromato potassico, e lo acetato di piombo;



$Cr\,O^4\,K^2 + Pb \left\{ \begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix} \right\} O^2 = Pb\,CrO^4 + 2 \left(\begin{matrix} C^2\,H^3\,O \\ K \end{matrix} \right\} O$

e questo siasi raccolto, puossi vedere che il riscaldamento a + 100 gradi non punto lo decompone. — Scaldato a tem-

peratura più alta assai ridurrassi dopo la fusione in un misto di sottocromato e di ossido di piombo.

L'acido acetico non scioglie sensibilmente il cromato. — La potassa caustica per converso lo decompone.

Le soluzioni piombiche sono altresì precipitate:

a - dall'Acido cloroidrico
b - dal Cloruro di sodio, e dai Cloruri alcalini } In Cloruro $= PbCl^2$

L'acqua relativamente moltissima scioglie il cloruro precipitato, specialmente a caldo. — Il raffreddamento provoca la facile cristallizzazione del sale. — L'alcool lo precipita bianco, polverulento dalle sue soluzioni tuttochè diluite. — Queste proprietà del cloruro piomboso, possono agevolmente venir constatate, sciogliendo un poco di litargirio nell'acido cloroidrico bollente. — Il liquido decantato cristallizza copiosamente in aghi bianchissimi pel raffreddamento.

Del resto, il cloruro di piombo si fonde a calor rosso oscuro senza scomporsi *(Piombo corneo)* ed anco in tale stato può valutarsi questo metallo.

Lo *Joduro di potassio* precipita in giallo vivace di Joduro $= Pl\ J^2$

Solubile { In un eccesso di joduro potassico
In un eccesso d'acqua bollente

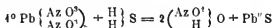
Il raffreddamento fa ingiallire la soluzione scolorita dello joduro di piombo, ed hassene dello joduro cristallizzato in lamine di splendidissimo color giallo.

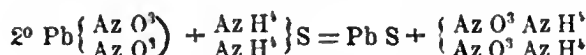
Il *Cianuro di potassio* précipita in bianco di cianuro piombico le soluzioni piombose, ed il precipitato $= Pb\ Cy^2$ è del tutto insolubile in un eccesso del reagente; solubile nell'acido azotico diluito.

Il *Ferrocianuro di potassio* precipita in bianco di doppio cianuro di ferro e di piombo, le soluzioni piombose, ed il precipitato non si discioglie in un eccesso del reagente.

Il *Solfido idrico* ed il *Solfidrato d'ammonio* precipitano le soluzioni piombose negl'acidi e negli alcali in nero di

solfuro di piombo fioccoso, insolubile in un eccesso dei reattivi precipitanti.





Il precitato solfuro di piombo è decomposto a caldo dell'acido cloroidrico concentrato, con formazione di bicloruro $PbCl^2$. — L'acido azotico facilmente lo scioglie, e parte converte in solfato di piombo bianco, insolubile, se l'acido è concentrato; altrimente avrassi dello solfo libero nel miscuglio. — La soluzione nitrica trattata con acido solforico convertesi totalmente in solfato di piombo, valutabile per quantità.

Gli Ossidi del Piombo

Ossido Piomboso — Litargirio

Caratteri

1° - *Litargirio* — Laminette giallo-rossastre, gravi assai: — insipido, inodoro, un poco alterabile all'aria dalla quale assorbe acido carbonico, per cui ordinariamente fa effervescenza con gli acidi — fusibile pel calore, e così fuso, capace di perforare i crogiuoli di gres — leggiermente solubile nell'acqua pura, solubile nelle soluzioni alcaline *(Piombati)*, solubile negli acidi azotico, cloroidrico, acetico etc. — Riducibile in solfato bianco insolubile, con l'acido solforico. — Riducibile a caldo dal carbone, o dall'idrogeno che ne revivifica il piombo.

2° - *Biossido di Piombo* — Polvere di color bruno rossiccio, che si produce facendo passare una corrente di cloro nell'acqua contenente in sospensione dell'ossido di piombo, — ovvero trattando il minio con l'acido azotico. — Quest'ossido asciutto si decompone per riscaldamento, perdendo ossigeno, e residuandosi in ossido litargirio. È insuscettibile di combinarsi agl'acidi; laonde, l'acido azotico non lo discioglie, l'acido cloroidrico n'è decomposto, per cui svolgesi cloro, ed havvi formazione di

cloruro di piombo. — L'acido solforico ne svolge ossigeno mentre si forma del solfato di piombo. — Per converso l'ossido piombico assorbe facilmente l'acido solforoso, convertendolo in solforico, o più veramente, riducendosi esso in solfato di piombo.

Quando si precipitano delle soluzioni piombose con una soluzione di ipoclorito di sodio, unitamente al cloruro di piombo che si produce, e si separa, precipitasi ancora del biossido piombico.

Le soluzioni alcaline lo sciolgono, e convertonsi in *Piombati*, che l'acido solforico, ed il solfido idrico subitamente scompongono con formazione di solfato, o solfuro.

Valutazione quantitativa del Piombo

Generalità

Pochi sono i composti del piombo che l'acqua disciolga. — La maggior parte di quelli che sono insolubili, come anco il piombo metallico, il suo ossido, i suoi sulfuri, facilmente si sciolgono nell'acido azotico diluito.

Lo studioso non dimentichi che l'azotato di piombo il quale in tutte queste contingenze puossi formare, è insolubile nell'acido azotico concentrato, perlochè il sale che vassi formando preserva dalla successiva azione dissolvente dell'acido, il prodotto che si vorrebbe disciogliere. — Avvertirassi ulteriormente, che:

a - il Cloruro di piombo è alquanto solubile;

b - lo Joduro piombico si scioglie nell'acido azotico di media concentrazione, ed a caldo con separazione di Jodio;

c - il Cromato di piombo è decomposto dall'acido azotico, e che del resto si scioglie senza scomporsi, in una lissivia di potassa caustica:

Il Piombo può valutarsi
- In Ossido $= Pb\ O$
- In Solfato $= Pb\ S\ O^4$
- In Cromato $= Pb\ Cr\ O^4$

Ed eziandio, allo stato di cloruro, di solfuro, e d'ossido di piombo misto a piombo metallico. — Finalmente può essere valutato volumetricamente.

Piombo come Ossido — (PbO)

Questo metodo si applica precipitando le soluzioni ridotte a solo sale di piombo, mediante il carbonato d'ammoniaca in leggiero eccesso, e l'ammoniaca aggiunta ulteriormente. Scaldasi alcun poco il liquido in cui il piombo esiste sospeso in carbonato, e quindi dopo qualche tempo si filtra, ed il precipitato raccolto si lava con acqua pura, si asciuga e si calcina dentro un crogiuolo di porcellana, dopo di aver bruciato il filtro a fuoco aperto sopra il coperchio dello stesso crogiuolo. — Il residuo è l'osside di piombo, che ad alta temperatura può fondersi, ed anco a bianco volatilizzarsi. — Eviterassi il contatto con particelle di carbone, o di materie organiche; — ed ancora eviterassi il contatto di esso con la silice, e le materie terrose con le quali facilmente si unisce.

Parti 100. constano di { *Ossigeno* . . P: 7.17 ; *Piombo* . . » 92,83 } Mol. = 223

Il cambiamento di colore che prende quando si scalda a libero contatto dell'aria, non implica punto un cambiamento di composizione.

Convertonsi in ossido di piombo valutabile come fu detto, il carbonato di piombo, l'ossalato, lo azotato, ed i sali di piombo ad acido organico.

Allo stato di Solfuro — (PbS)

Tutte le soluzioni di piombo, vuoi neutre, acide, o alcaline sono precipitate in solfuro di piombo dal solfido idrico; — e dal solfidrato d'ammoniaca quelle neutre o alcaline. — Eviterassi un troppo grande eccesso d'acido, ed il riscaldamento, avvegnachè puossi dar luogo ad una certa solubilità del solfuro di piombo. — Il quale non si precipita bene se non che in liquidi moltissimo diluiti. Se la soluzione contenga da 2 a 2,5 per 100 d'acido cloroidrico, la precipitazione del solfuro già sarebbe incompleta assai.

Del resto, puossi ritenere che la precipitazione nelle favorevoli circostanze sovraccennate è completa, quando

si vede il solfuro raccogliersi sul fondo del liquido divenuto limpido appunto per questa separazione. — Giova non di meno assicurarsene promiscuando a qualchè poco della soluzione in esperimento, un grande eccesso di soluzione solfidrica, la quale non deve nè precipitare, nè colorire il liquido minimamente.

Il solfuro di piombo raccolto sul filtro, lavato con acqua fredda, ed asciutto, puossi scaldare anco a + 100 gradi, senza che si scomponga. — Nondimeno non puossi contare sopra un risultamento rigorosamente sicuro, per una certa suscettibilità che ha il solfuro di piombo ad assorbire dell' ossigeno. — Valuterassi pertanto calcinandolo con dello zolfo promiscuato, in una corrente d' idrogeno fintantochè si residui in solfuro a peso costante. — Lo apparecchio per questa operazione consiste:

a - In un matraccio con zinco, ed acido solforico diluito per lo svolgimento dell' idrogeno;

b - In un cilindro contenente dell' acqua pei lavacri del gas; *(Vedi più innanzi a Rame)*.

c - In un tubo disseccatore a cloruro di calcio;

d - In un tubo a portata di gas il quale fassi arrivare con la sua unica estremità, in un crogiuolino di porcellana, contenente il solfuro da riscaldarsi. — Il raffreddamento debbesi effettuare nella stessa corrente di idrogeno; — indi si pesa.

Composizione	*Zolfo*	32. . .	13.39	in P: 100
	Piombo	207. . .	86,61	

I resultati di questo procedimento sono eccellenti. — Solo non debbesi nè scaldare poco, cioè non al di sotto del calor rosso; — nè troppo, cioè a bianco, avvegnachè nel 1° caso avrassi dello zolfo in eccesso, e nel 2°, disperderassi alcuna poco di solfuro.

Pratica più sicura sarà sempre quella di ridurre il solfuro in solfato, lo che si consegue trattandolo insieme alle ceneri del filtro con acido azotico fumante, goccia a goccia dentro una capsula. — Scaldasi a reazione compiuta il misto, vi si aggiungono poche goccie d' acido solforico puro, si evapora cautamente, e si scalda a

grado a grado fino a rosso da ultimo. — Il residuo è Solfato di piombo, valutabile come è detto in appresso.

Piombo come Solfato

La soluzione dalla quale vuolsi precipitare il piombo nella condizione sopraccennata non sia troppo diluita; vi si aggiunge dell' acido solforico puro in leggiero eccesso, quindi un volume d'alcool debole doppio di quello della soluzione. — Si lascia in riposo per qualche ora, dopo di che si filtra, si lava con alcool, si asciuga, e si calcina il solfato dentro un crogiuolo di porcellana a pareti sottili, e non di platino che non puossi senza molte precauzioni, impunemente adoprare.

Quando non si possa interporre l' uso dell' alcool, dovrassi aggiungere dell'acido solforico in maggiore eccesso, sempre in liquido assai diluito. — Filtrerassi dopo un lungo riposo, ed il precipitato si laverà con acqua acidulata d'acido solforico, e finalmente eliminerassi dal precipitato l'acido per via di ripetuti lavacri con l'alcool debole; finalmente si asciugherà a calcinazione, conforme fu detto.

L'aggiunta preaccennata dell'acido solforico conviene specialmente nei casi in cui siavi concomitanza di sali ammoniacali, e d' acido azotico etc: nelle quali condizioni lavando con acqua pura il solfato ottenuto questo disciogliérebbesi in sensibile quantità.

Caratteri del Solfato di Piombo

Poichè il piombo spessissimo si valuta in condizione di solfato, è utilissimo studiarne praticamente le proprietà. — Prendasi pertanto del solfato di piombo già preparato, e si tratti con acqua stillata a caldo, e la soluzione si filtri. Evaporata non completamente, questo vedrassi, che l' aggiunta di un poco d'acido solforico determineravvi un lieve intorbidamento.

L' Acqua non scioglie di solfato che . $^1/_{22800}$
L' Acqua acidul: d' acido solforico. . $^1/_{36500}$

Il Solfato di piombo è dunque meno solubile assai nell' acido solforico diluito, che non nell'acqua pura.

Del resto, il solfato di piombo è polvere bianca, grave assai, inalterabile all'aria, ed al calor rosso; a più alta temperatura si fonde, pur sempre rimanendo inalterato se non vi abbiano azione gas riduttori, pei quali esso diminuirebbe sensibilmente di peso.

Fuso con cianuro di potassio convertesi in piombo metallico, — Il carbone lo riduce similmente in piombo, facendolo passare peraltro alla transitoria condizione di solfuro.

L'Acido cloroidrico concentrato scioglie sensibilmente il solfato di piombo. — Parimente, alcun poco ne scioglie l'acido azotico. — Quindi se ne deduce che nella precipitazione del piombo in solfato da valutarsi, debbesi evitare che i liquidi contengano un eccesso sensibile degl' acidi summentovati.

Ancora questo giova vedere. — L' acido solforico concentrato scioglie alcun poco del solfato di piombo, e la resultante soluzione, limpida, si intorbida sensibilmente quando si diluisce con l' acqua.

Del resto, il solfato di piombo si scioglie assai bene:

1° - Nell'Iposolfito di soda anche a freddo;
2° - Nella Potassa caustica specialmente a caldo;
3° - Nello Acetato d'ammoniaca, ammoniacale;
4° - Nel Tartrato d'ammoniaca ammoniacale.

Dalle quali soluzioni, il piombo è precipitato in solfato o cromato, dall'acido solforico, dai solfati, o dai cromati.

Se facciasi bollire del solfato di piombo con del carbonato di soda relativamente in eccesso, e quindi si tratti il misto con acido acetico, il solfato divenuto per doppia scomposizione carbonato, disciogliierassi. Possiamo così trasmutare il solfato piombico insolubile, in un composto solubile. Questa proprietà viene utilizzata assai spesso, per la più facile separazione del piombo promiscuato tra composti come esso insolubili.

Composizione	*Piombo* .	P:	68,31	Pb = 207
	Zolfo . .	»	10,56	S = 32
	Ossigeno .	»	21,12	O^4 = 64
Parti centesimali. . . .			100,00	*Molec:* = 239

Piombo in Cromato

Esercizio

La soluzione deve essere acidulata con acido acetico; aggiungerassi un buono eccesso di bicromato di potassa, e se la soluzione contenga dell' acido azotico libero, vi si unirà tanto acetato di soda che basti a convertire in azotato l' acido libero, ed a ridurre il liquido a non contenere che dell' acido acetico. Il cromato precipitato si lascierà che tutto si raccolga insieme ad una moderata temperatura; e quindi si getterà sopra un filtro asciutto a + 100 gradi, e dopo i lavacri con l' acqua, si asciugherà del pari a + 100 e si peserà.

Il cromato di piombo è insolubile nell'acqua, nell'acido acetico; appena solubile nell' acido azotico diluito, e facilmente nella potassa caustica.

Fatto bollire con l' acido cloroidrico concentrato, in specie se al misto si aggiunga dell' alcool, convertesi in cloruro di piombo, e la soluzione in percloruro di cromo.

Composizione	*Ossido di Piombo* . . .	P: 68,94
	Acido cromico.	» 31,06

Laonde, parti 100 di cromato = Piombo P: 64.

NB. — La valutazione del piombo in cromato, conduce ad esatti resultamenti, purchè non si scaldi troppo il prodotto, il quale del resto, può sostenere eziandio la fusione senza scomporsi, ma perde ossigeno al di là di quella temperatura.

Valutazione Volumetrica del Piombo

Generalità ed Esperienze

I metodi volumetrici non sono per certo i più opportuni per la esatta valutazione del piombo: — nondimeno, in alcuni casi possono riuscire bastantemente esatti. Consistono essi:

a - Nella precipitazione del piombo in ossalato;

b - Nella scomposizione del cromato di piombo;

c - Nella scomposizione del carbonato con $Az\,O^3H$

E quindi praticamente riduconsi ad una valutazione dell'acido ossalico che rimane in eccesso dopo la preci-

pitazione del piombo; — ovvero in una valutazione di un sale di ferro residuale alla scomposizione del cromato di piombo; — ovvero finalmente, alla determinazione dell'acido azotico rimanente in eccesso dopo la scomposizione del carbonato di piombo.

1° - Mediante l'Acido ossalico

La soluzione non debbe contenere altri corpi che sieno precipitabili dall' acido ossalico, il piombo tranne. — A tal soluzione aggiungerassi una misurata quantità di soluzione normale d'acido ossalico in qualche eccesso, renderassi il misto ammoniacale, e quindi si ridurrà il volume del liquido a 300 C: C: con acqua stillata. Agitato bene il miscuglio, verrà quindi posto in disparte. — Dopo il riposo, si prendano del liquido limpido 100 C: C:, o una terza parte, si acidulino con acido solforico, e mediante il permanganato di potassa si valuti lo eccesso dell' acido ossalico. — Il resultato numerico moltiplicato per 3 debbe essere sottratto dalla quantità totale primieramente aggiunta dell' acido ossalico, e quindi hassi lo equivalente del piombo.

Acido ossalico cristallizzato . . × 1,643 = Pb

2° - Mediante il Cromato

Il piombo viene precipitato in cromato, il quale lavato bene, si fa digerire con un peso determinato e relativamente eccedente del doppio sale di ferro *(Vedi pag. 563)* e vi si unisce dell'acido cloroidrico, pel quale il misto convertirassi in:

Percloruro di ferro — Cloruro di cromo
Cloruro di piombo — e doppio sale di ferro

Egli è quest' ultimo sale (a) rimasto nel liquido, e che per filtrazione si separa, quello che debbesi valutare mediante il permanganato, e la quantità trovata debbesi sottrarre da quella del sale di ferro originariamente aggiunto; — Il residuo moltiplicato per 0,264 fornisce il dato del contenuto piombo.

3° - Con l'Acido azotico

Dopo di avere precipitato il piombo in carbonato mediante un lieve eccesso di carbonato d'ammoniaca alquanto ammoniacale, ed aver lavato bene il precipitato, discioglierassi in una quantità misurata di acido azotico in soluzione normale *(Vedi)* ed alla nuova soluzione aggiunto del solfato di soda disciolto per precipitare il piombo in solfato, procederassi alla valutazione dell'acido nitrico eccedente, mediante la soluzione normale alcalina.

1 *C: Cub: di soluzione sodica* = *G*: 0.1035 *di Piombo*

Ecco i dati numerici delle sovraccennate valutazioni.

Trovati	*Ferro metallico*	× 1,848 =	Piombo y
	Doppio sale ferro	× 0,264 =	
	Acido ossalico crist.	× 1,643 =	

Esercizi quantitativi

Analisi di una Galena

1° - Il minerale finissimamente polverizzato si attacca dentro una capsula assai capace con acido azotico fumante, pel quale il solfuro di piombo agevolmente tutto si converte in solfato bianco, che debbesi irrorare con poche goccie d'acido solforico, e ridurre poscia di nuovo a secco fino alla calcinazione onde eliminarne ogni residuo d'acido.

Se il minerale si trattasse con acido azotico non molto concentrato, avrebbesi alcun poco di zolfo libero, e nel tempo stesso parte del piombo troverebbesi sciolto in azotato nel liquido. — In questo caso puossi precipitare dal misto il piombo mediante qualche goccia d'acido solforico, ovvero anco più completamente puossi precipitare in ossalato, mediante la previa neutralizzazione dell'acido libero, e la successiva aggiunta dell'ossalato ammonico. — Il miscuglio del solfato già da prima formato, dello zolfo libero, e del solfato di piombo prodotto in secondo luogo, può residuarsi per calcinazione in solo solfato di piombo.

2° - Se non che, la galena contenendo il più delle volte sensibili quantità di ferro, di rame, d'argento e talora

anco delle traccie d'oro, oltre che constando essa di una ganga insolubile negli acidi, l'analisi condurrassi nella seguente maniera:

Il minerale polverizzatissimo si asciuga bene a + 100 gradi, e quindi se ne salifica un peso di (per es:) 2 grammi con dell'acido azotico rosso fumante, perfettamente puro da acido solforico, e cloro. — L'azione è molto energica, e debbesi praticare dentro un matraccio bastantemente capace, di cui coprirassi l'orifizio mediante un vetro da orologio. — Ad azione avanzata, si scalda il misto, e vi si aggiungono alquante goccie di acido solforico concentrato e puro, previamente diluito con acqua stillata, e poscia si scalda sopra una lastra di ferro tanto che tutto l'acido azotico sia eliminato. — Allora si stempra il misto nell'acqua, si filtra, si lava il residuo con dell'acqua alcun poco acidulata d'acido solforico, ed i residui di questo lavacro si eliminano in fine con l'alcool, che dovrassi raccogliere a parte.

Il residuo asciutto calcinerassi, e si peserà. — Consta esso di

Solfato di Piombo — di Silice
Ganga non decomposta dagli Acidi etc. } A

Tal misto debbesi reiteratamente trattare con acido cloroidrico, filtrando volta per volta, senza portare la parte del prodotto non sciolta sul filtro, continuando così, fintantochè tutto il solfato di piombo venga per tal modo asportato. Compiuto il trattamento, si raccoglie il residuo insolubile sopra di un filtro, e si lava con acqua bollente onde eliminare ogni residuo di cloruro di piombo, e quindi si asciuga, si calcina, e si pesa. — Sottraendo questo ultimo peso dal peso precedente, avrassi per differenza la quantità del solfato di piombo che preesisteva.

3° - Se non che, praticamente può riuscire più facile, asportare tutto il solfato di piombo dal prodotto complesso del trattamento con gli acidi, riscaldandolo con una soluzione acquosa di tartrato d'ammoniaca, ovvero d'acetato misto ad ammoniaca libera, i quali reagenti sciolgono bene come vedemmo il solfato di piombo.

4° - Ovvero ancora, potrebbesi quel misto sopradescritto trattare per digestione a caldo con del carbonato di soda sciolto, il quale converte il solfato in carbonato, che poi dopo i lavacri, si discioglie con l' acido azotico diluito, e puossi anche in tal caso o valutare per differenza, ovvero novellamente precipitare in solfato o cromato. *(Vedi).*

La soluzione solforica resultante dal trattamento della galena, non deve contenere traccie di piombo, e può con tenere:

L' Argento del Piombo (se argentifero) } *B*
Il Ferro — Il Rame, e lo Zinco }

E in generale tutti i metalli che possono trovarsi in una galena.

Alla precitata soluzione solforica aggiungerassi alcun poco di acido cloroidrico, il quale manifesta e precipita completamente l' argento se ve ne sia in apprezzabile quantità. In questo caso il liquido s' intorbida e puossi il cloruro d' argento separare tenendo il liquido a caldo per qualche tempo, così che tutto il cloruro si raccolga sul fondo, e si presti alla filtrazione. Questo cloruro o si distacca dal filtro dopo i lavacri con l' acqua stillata e lo asciugamento; ovvero si pesa direttamente sul filtro, ovvero ancora si brucia il filtro dentro una capsuletta tarata. — E poichè, qualche traccia d'argento potrebbe essere ripristinata, umettasi il residuo con un poco d'acido azotico il quale scioglie lo argento, e quindi si irrora d'acido cloroidrico che novellamente converte lo argento in cloruro, per lo che non rimane che evaporare a secco e scaldare fino ad una incipiente fusione il cloruro.

Il liquido che diè il cloruro d' argento, contiene i rimanenti metalli, i quali debbonsi precipitare in solfuri mediante lo idrogeno solforato in corrente. — I misti solfuri si analizzano coi procedimenti speciali che riferisconsi allo argomento. *(Vedi Rame, Ferro, Zinco etc:).*

Quando si voglia pur valutare lo zolfo della galena in esperimento, debbesi mescolarne un peso determinato in fina polvere con 3 p: di carbonato di soda anidro e 4 p: d'azotato di potassa per 1 di minerale. — Il miscuglio operato mediante una bacchetta di vetro dentro un cro-

giuolo di platino o di porcellana, scalderassi fino alla fusione mantenuta per qualche tempo, e quindi dopo il raffreddamento si stemprerà il prodotto nell'acqua, ed avrassi in tal guisa tutto lo zolfo, convertito in solfato alcalino solubile. — In tale soluzione conviene far passare una corrente d'acido carbonico per precipitarne il poco piombo che vi fosse passato in soluzione, e quindi filtrato il liquido, precipiterassi l'acido solforico mediante lo azotato di barite, o il cloruro, conforme altrove si narra. *(Vedi pag. 638).*

Analisi di una Galena povera d'argento

Il procedimento descritto non può valere per l'analisi di quelle galene che contengono esiguissime quantità di argento, e delle traccie appena appena sensibili d'oro. Per questi càsi nè il modo descritto, nè la quantità del minerale sovvengono all'uopo, e fa mestieri incominciare dallo ottenere un *regolo* del piombo da circa 20 grammi o più di galena, per potervi constatare e valutare lo argento quesito. — La pratica si conduce nel seguente modo. Si mescolano intimamente:

Galena polverizzata	*Grammi*	20
Carbonato di Soda anidro . . .	»	60
Nitrato di Potassa	»	6

Tal misto introdurrassi dentro un crogiolo d'Assia, e si coprirà con uno strato di cloruro di sodio fuso, alto circa 8 millimetri, ed esporrassi a calor rosso bianco fintantochè le scorie sieno in perfetta fusione. Si lascia poi freddare lentissimamente il prodotto, si rompe il crogiuolo, e sopra un'incudine si riduce in lamina il regolo plumbeo spurgato d'ogni materia estranea eziandio per lavacri. — P: 100 di galena assai pura forniscono così P: circa 78 di piombo, il quale se pur non è tutto quello che la galena contiene, (P: 86,6) nondimeno rappresenta o raccoglie tutto lo argento del minerale. La scoria contiene del solfato di soda, del solfuro doppio di piombo e di sodio, i quali per l'aggiunta del nitro tendono a trasmutarsi in piombo libero ed in solfato di soda.

Il regolo metallico precitato discioglierassi nell'acido azotico di media concentrazione e scevro affatto di cloro.

Alla dissoluzione ottenuta, aggiungerassi un poco di acido cloroidrico, ovvero anco una soluzione di cloruro di piombo, — Il cloruro d'argento si separa in tal guisa, e puossi raccogliere e valutare nei modi relativamente descritti. *(Vedi Argento — Cloro etc:).*

La riduzione della galena in regolo metallino, può effettuarsi eziandio, mescolando:

Galena polverizzata	*Grammi*	20
Flusso nero (1).	»	30
Ferro in piccoli chiodi	»	6

e fondendo il misto a calor rosso vivo. Tutto il solfo della galena solforizza il ferro e parte dell' alcali, per cui il piombo trovasi ripristinato. — Il regolo che in questo caso ascende o p: 72 o 79 per %, tratterassi nel modo precedentemente descritto.

(1) Si ottiene facendo deflagrare 1 parte di nitro con 2 ½ P: di cremore di tartaro.

ESEMPJ DI ANALISI DI ALCUNI MINERALI PIOMBIFERI

Piombo solforato — Galena

Calce-Silice . . .	0,0	0,0	0,0	38,0
Piombo	69,0	68,0	64,0	54,0
Zolfo	18,0	16,0	18,0	8,0
Materie terrose .	13,0	16,0	18,0	»
In parti	100,0	100,0	100,0	100,0

Galena argentifera

Argento	1,00	0,10	7,00
Piombo	68.00	85,13	79,60
Zolfo	16.00	13.02	13,40
Ferro	0.0	0.50	0,00
Materie terrose .	15,01	—	—
In parti	100.00	98 65	100,00

Piombo solf: - Galena - Alchifoglio

Galena	76,0	56,6	54,0	40,8
Carbon. di piombo	0	19,0	23,8	29,8
Pirite di ferro. .	0	0,8	0,8	1,6
Blenda (Zn S) . .	»	1,2	0	0,0
Solfuro di rame.	»	0 2	0,	0,0
Ganga.	24,0	20,1	19,2	25,2
Carbon. di calce.	0	1,0	1,2	2.0
In parti	100,1	98,9	99,0	99,4

Piombo cromato

Ossido di piombo. . .	60,87	64,56
Biossido di rame. . .	10,80	8,27
Acido cromico etc: .	28,33	27,17

Piombo d'opera - Piombo argentifero

Piombo	91.4	93,9	94.0	92,0
Antimonio	8,2	9,4	0,4	1,5
Arsenico	0,4	2,2	1,1	3,1
Rame	»	1,0	1,1	1,5
Argento.	»	0.9	0,6	0,6
Zinco	»	1,5	1,5	1,5
Ferro.	»	0,3	0,4	0 4
Stagno		»	»	»
In parti . . .	100,0	100,2	99,0	100,0

Piombo — Abstricht

Oss: di piom: . .	95 5	67,6	88 8	89.2
Oss. d'antimonio	»	»	»	} 5.8
Acido arsenico. .	2,3	19,7	6,2	
Ossido di rame. .	0,5	0.4	0	—
Ossido di ferro. .	0,3	4,4	0	0,6
Ossido di zinco .	1,1	0,2	0	—
Zolfo	0	0,3	—	—
Silice	0	0,0	0,0	4,4
Allumina	—	7,0	5,0	0 0
In parti	99,7	100,2	100,0	100.0

Piombo carbonato

Sin. *Piombo bianco; minio nativo; biacca.*

Carbonato di piombo zincifero di Sardegna

Carbonato di piombo	
Cloruro di piombo *(tracce)*. . . .	92,10
Carbonato di zinco	7,02
In parti.	99,12

Piombo antimoniato

Ossido di piombo . .	42,00	37,0
Acido antimonioso. .	55,50	53,0
Ossido di ferro . . .	0,50	1.0
Ganga quarzosa. . .	1,00	8 5
In parti. . . .	99,00	99,5

ARGENTO E ARGENTIFERI

ARGENTO — **Simbolo Ag — Peso atomico 108.**

Caratteri

Bianchissimo, splendente, duttilissimo; pesante 10,5 inalterabile all'aria, fusibile a + 1061, cristallizzabile in ottaedri; solubile nell'acido azotico, quasi insolubile nell'acido cloroidrico; attaccabile a caldo dall'acido solforico concentrato; precipitabile completamente in cloruro mediante il cloro, i cloruri, e l'acido cloroidrico dalle sue soluzioni saline solubili.

Composti principali

L' Ossido	Il Solfuro	Il Cloruro	Lo Azotato
$= Ag^2 O$	$= Ag^2 S$	Ag Cl	$\left(\begin{matrix} Az\,O^2 \\ Ag \end{matrix}\right\} O$

L'argento esiste nativamente allo stato di solfuro semplice, o di doppio solfuro d'antimonio e d'argento *(argento rosso)* ed altresì come cloruro, oltrechè unito al piombo nella galena. *(Vedi piombo)*.

L'Ossido d'argento = Ag^2 O si precipita dalle soluzioni argentiche per l'aggiunta dell'idrato di potassa puro. — Asciutto, è polvere di color grigio bruno, che l'acqua alcun poco discioglie, e che l'acido azotico rapidamente converte in nitrato. Non lo disciolgono nè l'acido cloroidrico nè il solfuro. Il riscaldamento ben presto lo risolve in ossigeno, ed in argento metallico residuale.

Consta di				
	Argento . . .	97,41	— Ag^2	= 216
	Ossigeno . . .	2,58	— O	= 16

I sali d'argento degli acidi incolori sono pur scoloriti, ma per la esposizione all'aria anneriscono. — Sono neutre alle carte reattive le soluzioni dei sali normali d'argento. — Il forte riscaldamento le decompone residuandone lo argento metallico.

I Reagenti

Il Solfido idrico, del pari che il Solfuro d'ammonio precipitano in nero le soluzioni argentiche, ed il precipitato $= Ag^2 S$

È insolubile affatto { **Nelle soluzioni alcaline** / **Nelle soluzioni dei solfuri**

ma si scioglie nell'acido azotico concentrato con separazione di zolfo libero.

La potassa o la soda precipitano l'ossido d'argento di color d'oliva marcia, insolubile in un eccesso dell'alcali, ma solubilissimo nell'ammoniaca. — La quale pure aggiunta in piccolissima quantità alle soluzioni d'argento, ne precipita l'ossido bruno summentovato, il quale per altro è solubilissimo come avvertimmo nel più lieve eccesso dell'ammoniaca. — Le soluzioni acide non sono precipitate dall'ammoniaca.

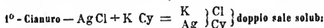
Se l'ossido d'argento di recente precipitazione mantengasi a contatto con l'ammoniaca, convertirassi senza mutar d'aspetto in un composto esplosivissimo (sommamente pericoloso) per la più piccola azione meccanica. *(Argento fulminante)* $=$ Ag, Az H^2; ovvero secondo alcuni $= (Ag^3\ Az^3)$ **Azoturo tri-argentico.**

L'*Acido cloroidrico,* ed i cloruri solubili producono nelle soluzioni argentiche un precipitato bianco, come di caseina del latte, grave, e che rapidamente la luce volta al violetto. Se le soluzioni sieno estremamente diluite, il liquido misto si farà semplicemente opalino, ma se si lasci per qualche tempo in un ambiente caldo, il cloruro non andrà guari che raccoglierassi sul fondo del recipiente. — Esposto alla luce, come avvertimmo fassi violetto ed anco nero alla fine, e perde alcun poco di cloro. Pel riscaldamento si fonde nel così detto *argento corneo* senza scomposizione, e dopo il raffreddamento appare in massa traslucida, appunto d'aspetto corneo.

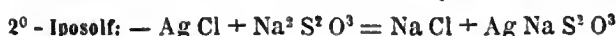
Sciolgono più o meno il cloruro d'argento:

L'Ammoniaca, facilissimamente;
L'Acido cloroidrico concentrato, appena;
I Cloruri alcalini sensibilmente a caldo;

e queste ultime soluzioni biancheggiano se diluisconsi a freddo. Del resto, il cloruro d'argento non si discioglie nell' acido azotico, ma molto facilmente nel cianuro di potassio, e nell'iposolfito di sodio. — Vedine le reazioni:

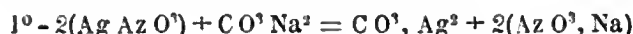


$$1^0 \text{ - Cianuro} — Ag\,Cl + K\,Cy = \begin{matrix} K \\ Ag \end{matrix}\Big\} \begin{matrix} Cl \\ Cy \end{matrix}\Big\} \text{ doppio sale solub:}$$



$$2^0 \text{ - Iposolf:} — Ag\,Cl + Na^2\,S^2\,O^3 = Na\,Cl + Ag\,Na\,S^2\,O^3$$

I *Carbonati alcalini* precipitano in giallastro di carbonato le soluzioni argentiche. — Il *Fosfato di soda* ed in generale i fosfati alcalini precipitano in giallo assai caratteristico di fosfato $Ph\,O^4\,Ag^3$, solubile facilissimamente nell' ammoniaca e nell' acido azotico:



$$1^0 \text{ - } 2(Ag\,Az\,O^3) + C\,O^3\,Na^2 = C\,O^3,\,Ag^2 + 2(Az\,O^3,\,Na)$$



$$2^0 \text{ - } Na^2\,H\,Ph\,O^4 + 3(Ag\,Az\,O^3) = Ag^3\,Ph\,O^4 + \text{etc. etc.}$$

Gli agenti di riduzione, ripristinano da' suoi sali lo argento con molta facilità, e tali agenti sono in particolare:

Lo Stagno — Il Ferro — Il Rame — L'Antimonio — Il Fosforo
L'Acido Fosforoso — L'Ac: Solforoso — L'Acetato Ferroso

e similmente, il cloruro stagnoso in sensibile eccesso, e l' acido formico, l' aldeide, come pure altre parecchie sostanze organiche.

Al *cannello* tutti i composti dello argento sono ripristinati assai facilmente, in specie se si riscaldano nella parte interna della fiamma sopra il carbone, insiememente al carbonato di soda. — Misti al borace, i composti d'argento sono parzialmente ridotti. Col sale microcosmico puossi ottenere una perla limpida gialla, che a freddo è opalescente se lo argento sia in quantità; tal perla è giallastra alla luce diurna, rossigna per luce della candela.

Valutazioni quantitative dello Argento

Generalità

L'argento agevolmente si separa per analisi quantitativa da tutti gli altri metalli in virtù della insolubi-

lità del suo cloruro negli acidi diluiti. — Sonvi metalli che similmente producono cloruri insolubili, come il piombo ed il mercurio, ma da essi può separarsi mediante l'ammoniaca che scioglie con molta facilità il cloruro d'argento, e non già gli altri.

Dal piombo può separarsi lo argento per coppellazione. Per via liquida si isola precipitando la soluzione mista *diluitissima* dello argento e del piombo, mediante l'acido cloroidrico, il quale separa in cloruro solamente lo argento. — Ed eziandio possiamo precipitare entrambi i metalli in cloruri, ed il prodotto misto trattare con l'ammoniaca la quale scioglie soltanto il cloruro d'argento.

E puossi ancora saparere dal piombo lo argento, mediante il cianuro di potassio, il quale asporta del tutto il cianuro argentico, e lascia quello di piombo insoluto.

(Vedi quanto ai modi della precipitazione dello argento in cloruro, ed alle proprietà di questo composto a p: 750).

Lo argento può essere valutato oltrechè in condizione di cloruro, pur come solfuro, come cianuro, e finalmente allo stato metallico.

Come Solfuro. — Puossi completamente separare lo argento dalle sue soluzioni acide neutre o alcaline mediante l'idrogeno solforato; — e dalle soluzioni neutre e alcaline più specialmente mediante il solfidrato d'ammoniaca. — Se fassi uso del solfido idrico lavato, in corrente, le soluzioni argentiche non sieno acide di soverchio. — Il solfuro precipitato si terrà fuor del contatto dell'aria, quindi raccoglierassi sopra di un filtro pesato, sul quale puossi lavare, ed asciugare a + 100 gradi. Debbesi tenere immune dall'aria atmosferica il liquido contenente lo idrogeno solforato ed il solfuro d'argento, inquantochè potrebbe separarsene dello zolfo che aumenterebbe alcun poco il peso del solfuro.

Composizione	*Argento*	87, 09	— Ag^2	= 216	**Molec:** = 248
	Solfo .	12, 90	— S	= 32	

Come Cianuro. — Ancora possono ottenersi dei resultati di valutazione esattissima, precipitando le soluzioni acide o neutre d'argento mediante il cianuro di potassio puro, la soluzione del quale aggiungerassi fintantochè il pre-

cipitato che dapprima si forma, sia ridisciolto. Allora si versa dell' acido azotico in lieve eccesso nel misto, si scalda dolcemente, ed il cianuro che così facilmente si separa si raccoglie sopra di un filtro pesato, su cui si lava e si asciuga a + 100 gradi. — Il cianuro d'argento

Consta su 100 parti di { *Argento.* P: 80,60 — 107,97
Cianogeno » 19,40 — 26,00

Caratteri — Il cianuro d'argento è insolubile nell'acqua, nell'acido azotico diluito — è solubile nel cianuro di potassio, e nell' ammoniaca. — Alla luce non si colora; la temperatura di + 100 gradi non lo scompone; ben si risolve a rosso in argento metallico ed in un miscuglio di parocianuro d'argento, oltre il cianogeno gas. — Fatto bollire con un miscuglio di parti eguali d'acido solforico e d'acqua, sciogliesi in stato di solfato d'argento, mentre si svolge dell' acido cianoidrico.

Come Argento metallico. — Si risolvono in argento metallico, l' ossido d'argento ed alcuni de' suoi sali ad acido facilmente volatile, oltrechè i sali tutti d' argento ad acido organico; e finalmente per riduzione che meno giova, lo stesso cloruro, il bromuro, lo joduro ed il solfuro d' argento.

La ripristinazione dell'ossido, o del carbonato d' argento puossi effettuare per semplice riscaldamento in un crogiuolo di porcellana. — I sali ad acido organico si scomporranno similmente in un crogiuolo di porcellana, che terrassi coperto in sul principio del riscaldamento, e quindi aprirassi e si scalderà forte fino al completo bruciamente del carbone interposto. — Lo argento residuale è bianco, manifestamente metallico, poroso, non fusibile pel solo calore della lampada di Berzelius.

La ripristinazione metallica del cloruro, del bromuro, dello joduro o del solfuro d' argento, si effettua scaldandone a rosso un peso determinato in una corrente di gas idrogeno puro ed asciutto. — Tale operazione può praticarsi o in crogiuolo di porcellana, ovvero in un tubo a palla pesato. La operazione è compiuta quando sia ridotto invariabile il peso o del crogiuolo o del tubo.

Valutazione volumetrica

I principj di questo metodo sono quelli stessi che già esponemmo trattando della determinazione del cloro. Se non che in materia di valutazione dello argento, il processo volumetrico descritto già da Gay-Lussac, e per molto tempo officialmente seguito per determinare il titolo delle leghe commerciali d' argento, ha formato argomento di un'accuratissimo studio per parte di Mulder, così che può dirsi ridotto ad un estremo grado di precisione analitica.

Il metodo originale venne immaginato per le esigenze commerciali, ed è empirico, inquantochè fermastante la precipitazione dello argento di una lega qualsivoglia sciolta nell' acido azotico, mediante una soluzione di cloruro di sodio, la composizione di questa è fatta per modo che 100 cent: cub: valgano a precipitare esattamente 1 grammo d'argento; — e quindi ogni decimo di cent: cubico di tal soluzione vale a precipitare 1 milligrammo d'argento. — Conseguentemente, nell'analisi di 1 grammo di lega argentifera, il numero delle decime parti di centimetro cubico della soluzione di cloruro occorse a precipitare tutto lo argento, rappresenterebbero in parti millesime lo argento puro contenuto nel saggio.

Praticamente, secondo il processo del celebre suo inventore, consiste nello sciogliere con lo ajuto di un moderato calore, tal peso della lega argentifera da esaminarsi, che si presuma contenere circa 1 grammo di puro argento, e nella soluzione ottenuta aggiungere quindi 100 centim: cub: della soluzione normale del cloruro di sodio così da precipitare esatamente 1 grammo d' argento; quindi il misto del resultante liquido e del cloruro d' argento precipitato, agitare bene dentro il recipiente in cui operossi la reazione, tanto che poi il cloruro d'argento separandosi affatto, lasci il liquido limpido.

Dicemmo che debbesi avere a mano una soluzione di cloruro di sodio che essendo decimale di quella che si adopera primitivamente per precipitare lo argento, ogni decimo di cent: cub: precipiti 1 milligrammo d'argento. Laonde avendo versato come dicemmo nella soluzione della lega, 100 cent: cub: della soluzione normale di clo-

ruro di sodio, noi certamente precipitammo 1 grammo d' argento, ed avendo preso della lega una quantita che presumibilmente contiene un leggiero eccesso d' argento al di là di 1 grammo, la questione è ridotta a conoscere qual sia questo lieve eccesso di argento tuttavia rimasto non precipitato nel liquido. A questo oggetto occorre l' uso della soluzione decimale di cloruro sovraccennata la quale ci conduce a valutare per milligrammi lo argento. — Pertanto, aggiungendo goccia a goccia di tal soluzione clorurica nel liquido limpido, fintantochè si forma un precipitato, valuterassi per equivalenza lo argento che era rimasto non precipitato nel liquido. — E se per converso, nessuno inalbamento o precipitato si forma, la questione è quella di conoscere qual sia lo eccesso della soluzione di cloruro di sodio che noi versammo, essendochè lo argento che presumemmo = 1 grammo, non giunga a tal peso. — A tale oggetto serve similmente una soluzione decimale di azotato d' argento ottenuto sciogliendo 1 grammo di metallo purissimo nell' acido azotico, e diluendo la soluzione argentifera fino al volume di 1 litro. — I singoli centimetri cubici di tal soluzione, corrispondono adunque alla soluzione decimale del cloruro di sodio, o nel caso nostro tanti ne occorrono a precipitare lo eccesso della soluzione di cloruro di sodio versata, quanti milligrammi di argento in meno di 1 grammo, esistevano nella lega presa ad esaminare.

Se non che, in riguardo alla estrema desiderabile precisione del processo, è da dire che quando anco le proporzioni respettivamente impiegate dello azotato d' argento, e del cloruro di sodio sien tali che teoricamente la mutua scomposizione siasi precisamente compiuta, non di meno questo sempre si vede cioè, che poche goccie aggiunte al liquido limpidissimo vuoi di soluzione di cloruro, o di nitrato d'argento, sempre producono un qualche intorbidamento, come se nella soluzione persistessero pur sempre in equilibrio di solubilità, e del cloruro di sodio, e dello azotato d'argento. — E tale è appunto il fenomeno, probabilmente dipendente dalla presenza dello azotato di soda e dalla temperatura, e dalla diluzione del liquido. Infatti, supponendo che la mutua scomposizione tra quan-

tità precisamente equivalenti di cloruro di sodio e di azotato d'argento siasi compiuta, lo azotato di soda contemporaneamente formato conterrà in soluzione alcun poco di cloruro d'argento in cosiffatto equilibrio, che la limpidezza del liquido disturberassi per l'aggiunta di quantità comecchè piccole e di azotato d'argento, o di cloruro di sodio.

L'analisi rigorosa di una lega argentifera vuolsi adunque concludere in uno dei tre modi seguenti, cioè:

1° - Con lo aggiugere la soluzione decimale del cloruro di sodio, fintantochè più non produca intorbidamento;

2° - Con lo aggiungere un lieve eccesso di soluzione clorurica, e quindi tanto della soluzione decimale di argento che più non produca precipitazione;

3° - Finalmente determinando il punto della assoluta neutralità.

Il quale ultimo modo solamente è quello che conduce ai più rigorosi resultamenti. — Se non che, nella pratica riesce di soverchio lungo quel tasteggiare il liquido or con questa, or con quella soluzione decimale, nel modo cui di sopra accennammo, attendendo volta per volta lo schiarimento del misto, per tentare se faccia pur d'uopo aggiungere ancora del reagente decimale pel compimento del scomposizione, con rischio pel tempo lungo che occorre, e pel frequente influir della luce, comecchè scarsa, che il cloruro d'argento in parte si decomponga.

La soluzione normale del Cloruro di sodio

Il cloruro sia puro chimicamente *(V: pag: 471)*. — Non debbesi fondere a fiamma ma semplicemente deacquificare, avvegnachè per fusione in piccola parte si decomponga, ed assuma azione alcalina, in particolar modo se vi reagiscano vapori d'acqua, e d'anidrido carbonico.

Prendi		
	Cloruro di sodio	*Gram:* 5,4146
	Aqua stillata	» 1000,0

O rigorosamente a volume totale di 1 litro a + 16 temp: 100 cent: cub: di tal soluzione, precipit: 1 gram: d'ar-

gento conserverassi in recipienti chiusi ermeticamente, e tutelati dalla azione della luce. — Nell'uso debbesi volta per volta agitare.

Soluzione decimale — o decinormale

Prendi { *Soluzione normale preced:* . *Cent: C:* 100
Acqua stillata . . . . . » 900

o rigorosamente a volume esatto di 1 litro, — Cent: cub: 1 di tal soluzione precipita 1 millig: d' argento.

Soluzione normale d' Argento

Prendi { *Argento purissimo* . . . . . *Gram:* 1
Acido azotico puro diluito. . . » 7

approssimativamente. — Lo argento debbe essere purissimo, e cioè ottenuto nel modo che descrivemmo *(Vedi pag: 543)*; ovvero debbesi altrimenti poter far conto della sua assoluta purezza, comecchè ottenuto per altre vie.

La soluzione azotica dello argento, diluirassi fino a volume di 1 litro a + 16 temperat:

1 *Cent: cub: di tal soluzione contiene Gr:* 0,001 *d'Argento*

Del titolo respettivo delle soluzioni

Equivalenza volumetrica

I limiti della forza precipitante della soluzione normale del cloruro di sodio, debbonsi determinare per esperienza inquantochè nel fatto, non puossi rigorosamente far conto della sua equivalenza teorica, rispetto alla soluzione d'argento. — A questo speciale oggetto, discioglierassi a parte

1° — { *Argento purissimo*. . . . *Gr:* 1,002 *a* 1,004
In Acido azotico (a 1 o 2 gradi) » 5 *a* 7

Lo argento debbe essere pesato con rigorosa esattezza. — Sciolto che sia nell'acido a moderata temperatura, si elimineranno i vapori azotosi del recipiente, insufflan-

dovi per entro dell'aria, e lascierassi freddare a + 16 temperat: (1).

2° - Mediante una pipetta esattamente graduata a 100 centimetri cub: prenderassi della soluzione normale del cloruro di sodio, la precitata misura di 100 cent: cub:, e si farà cadere nella soluzione argentica, la quale debbe essere tutelata dall' azione della luce mediante una involtura appropriata; — agiterassi continuamente fintantochè tutto il cloruro di argento siasi raccolto insieme, e si lascierà che il liquido per breve riposo siasi schiarito. — A tal punto porterassi il recipiente sotto la pipetta graduata contenente la soluzione decimale del cloruro di sodio, e si farà da quella caderne $^1/_2$ cent: cub: si agiterà bene il misto, e lascierassi per poco in disparte, pur sempre tutelandolo dalla luce; — quindi si farà cadere sul liquido limpido un altro $^1/_2$ cent: cub: di soluzione sodica, così di tempo in tempo cimentando il misto, (che supponiamo si intorbidi sempre alcun poco per l'aggiunta del reagente,) finchè più non si manifesti segno alcuno di opalinità, o di intorbidamento per l'aggiunta delle finali gocce, — Ora, supponiamo che per la completa precipitazione di grammi 1003 d' argento, sieno stati necessari 100 cent: cub: della soluzione normale del cloruro, e + 4 cent: cub: della soluzione decimale di quella, (in tutto 100,4 cent: cub:) porrassi la proporzione

$$1{,}003\ d'Argento : 100{,}4 :: 1{,}000 : x = 100{,}0999$$

Il resultato evidentemente è compreso tra $^1/_{10000}$ e 1,001 e questo ultimo dato è tale, che puossi adottare come punto di partenza nella valutazione del cloruro di sodio, — abbiamo pertanto, che:

Soluzione di Cloruro di sodio . *Cent: C:* 1,001
Precipitano Argento . . . . *Grammi* 1,000

(1) Fassi tal soluzione in un recipiente della capacità di circa 200 cent: cubici. — Il turacciolo debbe essere smerigliato a poca presa, come suol dirsi, e terminato a punta, così che del liquido col quale viene a contatto per l'agitazione che dassegli, poco ne rimanga aderente, e facilmente si distacchi nelle sue ultime gocce.

Tale è la equivalenza della soluzione di cloruro di sodio da applicarsi ai saggi consecutivi.

Praticamente quando si debba eseguire il saggio di una lega argentifera per tal modo, se ne pesa una quantità nella quale suppongasi la esistenza di 1 grammo d'argento ed alcuni milligrammi in più, affinchè dopo averne effettuata la soluzione con l'acido azotico precisamente nei modi che sopra indicammo, ed averla scomposta mediante 100 cent: cub: della soluzione normale del cloruro di sodio, debbasi poi con la soluzione decimale di complemento, valutare quei milligrammi in più dello argento, che supponemmo esistere nella lega del saggio.

Fa d'uopo pertanto:

1° - O aver contezza della approssimativa composizione della lega argentifera;

2° - O previamente conoscerla con un saggio praticato negli stessi modi.

Per esempio, discioglierassi nell' acido azotico 1 grammo della lega, e si precipiterà con la soluzione normale del cloruro di sodio, mediante un beccuccio graduato a decimi di cent: cub: — E supponendo per esempio che sieno occorsi allo effetto 45 cent: cub: di soluzione clorurica, porremo la equazione.

1° - 100,1	: 1,000	: : 45	: x	=	0,4495
Cloruro	Argento	Cloruro	Arg:		Argento
2° - 0,4495	: 1	: : 1,003	: x	=	2,231
Argento	Gram.	Lega	Lega		Lega

Laonde occorrerebbe prendere di tal lega pel saggio, grammi 2,231,

Le commerciali leghe d'uso monetario, o artistico sono presso a poco composte nelle seguenti proporzioni, uso:

Oggetti	Argento	Rame	Tolleranza
—	—	—	—
Monete	900	100	$^2/_{1000}$
Medaglie	950	70	$^3/_{1000}$
Vasellame, ed argenteria .	950	50	$^3/_{1000}$
Bigiotteria	800	200	$^3/_{1000}$

Quando le leghe contengono dello zolfo, e quando vi esista alcun poco d'oro e di stagno, conviene trattarle con dell'acido solforico concentrato e bollente (gram: 25 per 1 grammo di lega). — Peraltro, se il rame alcun poco ecceda, l'acido solforico non scioglie la totalità dello argento. — Giova in tal caso trattare anticipatamente la lega con una piccola quantità d'acido azotico fintantochè si svolgono vapori rutilanti; quindi fassi bollire il misto con dell'acido solforico concentrato, fintantochè l'oro contenuto si raccolga in massa compatta, ed a tal punto, dopo il raffreddamento, si diluisce il prodotto con dell'acqua stillata e si gradua con la soluzione clorurica, conforme fu detto.

Metodo del Pisani

Esperienza

Il procedimento volumetrico che si fregia del nome suddetto, è fondato sopra la reciproca azione che esercitano lo azotato d'argento e lo joduro d'amido. — Infatti, data una soluzione neutra di azotato d'argento, lo joduro d'amido sciolto versato in essa a grado a grado scolorirassi fintantochè tutto lo argento sia precipitato in joduro. — Quando le ultime goccie della soluzione dello joduro coloratissimo, più non scompajono nel misto, ed invece lo coloriscono, è segno che la reazione è compiuta. Nell'atto pratico debbesi pertanto conoscere la quantivalenza volumetrica della soluzione normale dello joduro d'amido, rispetto alla soluzione argentifera. — Il procedimento può dirsi di squisita sensibilità, purchè non siavi con lo argento concomitanza dei seguenti sali che similmente scoloriscono lo joduro, cioè:

Mercuriosi e Mercurici	—	Cloruro d'oro
Cloruro stagnoso	—	Sali stagnosi
Sali ferrosi	—	Manganese
Sali antimoniosi	—	Arseniti

Non fanno impedimento nè i sali di piombo, nè quelli di rame.

Lo joduro d'amido si prepara triturando insieme:

Jodio . . .	*Grammi*	2	Acqua poche goccie
Amido . . .	»	15	

Scaldasi a bagno-maria il misto dentro un matraccio fintantochè il colore sia passato dal violaceo allo azzurro cupo, lo che suole avvenire dopo un' ora di riscaldamento; quindi si aggiunge dell' acqua, la quale scioglie completamente lo joduro colorandosi bene in azzurro cupissimo.

Tal reagente si gradua facendolo agire sopra 10 cent: cub: di una soluzione neutra di azotato d' argento contenente 1 grammo di metallo per litro. — Ma fa d' uopo previamente aggiungere al liquore argentico un poco di carbonato di calce puro ottenuto per precipitazione, onde eliminare ogni influenza d' acido libero per avventura esistente nel misto. Il grado di diluzione dello joduro di amido è conveniente quando pei 10 centim: cubici della precitata soluzione d' argento, occorrono tra 50 e 60 cent: cub: della soluzione di joduro. — I primi effetti del reagente che di subito si discolora, è pur quello di voltare al giallo il liquido misto, dipendentemente dallo joduro d' argento. — Si cessa dal versare il reagente quando il miscuglio ha preso tinta verdastra, lo che molto chiaramente si vede, ed il lieve eccesso che per questo effetto si versa del liquore di jodio, non implica errore maggiore di grammi 0,0001 d' argento, essendochè la soluzione sia dilutissima.

Se abbiasi da analizzare per esempio una lega di rame e d' argento, se ne discioglierà $^1/_2$ grammo nell' acido azotico, e la soluzione diluirassi fino a 100 cent: cubici per diminuire lo effetto colorante del rame — e di tal soluzione si satureranno 5 cent: cub: con del carbonato di calce, e aggiungerassi la soluzione dello joduro d'amido fintantochè il summentovato colore verdastro apparisca.

Ancora puossi precipitare la quasi totalità dello argento contenuto in 50 cent: cubici della soluzione argentifera, mediante la soluzione normale del cloruro di sodio: — filtrasi, perchè il cloruro d' argento scolora lo joduro d'amido, e nel liquido filtrato si valuta lo argento residuale mediante la soluzione dello joduro.

Se la lega proposta contenesse del piombo, farebbe d' uopo precipitarlo dapprima con dell' acido solforico, filtrare in appresso, aggiungere del carbonato di calce per neutralizzare lo eccesso dell' acido, filtrare anche

una volta se occorre, aggiungere alcun poco di carbonato di calce, e saggiare il liquido con la soluzione dello joduro, conforme fu detto.

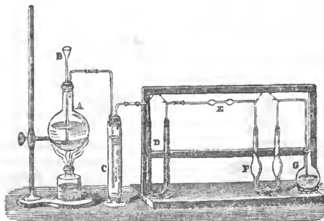
Argento rosso — Argiritrosio Arg: antimonio-solforato

Esempio $3(Ag^2S) + Sb^2S^3$						
	Argento	60,20	—	57,45	—	58,95
	Antimonio	21,80	—	24,59	—	22,85
	Zolfo	18,00	—	17,76	—	16,61

oltre la ganga, o matrice silicea insolubile.

Esercizio analitico

Debbesi valutare a parte lo zolfo di tal minerale, fondendone un peso determinato in un tubo di vetro scaldato a forte temperatura mediante la lampada di Berzelius, e traversato da una corrente di idrogeno asciutto, fintantochè cessi di formarsi l'idrogeno solforato. — Tutto lo zolfo siffattamente è eliminato, e si riconosce che la scomposizione è compiuta allo apparire di un fenomeno luminoso nel residuo, il quale ridotto in una sferetta mobile, fusa e splendente, non consta altrimenti che di antimonio e d' argento. *(Vedi lo apparecchio).*



Freddato il tubo lentamente, si pesa e si pone in comunicazione con un piccolo apparecchio svolgente del

cloro, e si scalda per modo che la massa mantengasi fusa nella corrente del gas, cosicchè lo antimonio tutto si converta in cloruro volatilo, ed in tale stato si elimini. Il residuo è cloruro di argento valutabile per ripristinazione nei modi che precedentemente indicammo, vale a dire, puossi trattare nel tubo istesso con una corrente di idrogeno asciutto, fino alla completa ripristinazione dell'argento così valutabile.

Lo apparecchio sopraindicato ha appena bisogno di illustrazioni.

A - Matraccio da cui svolgesi il cloro;

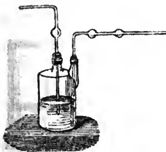
B - Tubo di versamento dell'acido, e di sicurezza;

C - Cilindro nel quale il cloro si lava;

D - Essiccatore a cloruro di calcio.

E - Tubo a due piccole palle per la riduzione.

I prodotti volatili (cloruro d'arsenico etc:) si condensano dentro l'apparecchio F, in cui sono posti circa 50 grammi di un miscuglio d'acido cloroidrico diluito, e d'acido tartarico, per trattenere più sicuramente i prodotti volatili. — Il gas, o vapori non condensati passano con lo eccesso del cloro nel palloncino terminale in cui è posto dell' alcool.



Il piccolo apparecchio seguente, può tener luogo di quello descritto, quando non si possa altrimenti disporre.

NB. La estremità del tubo a doppia palla, discende fin presso alla superficie del liquido senza immergervisi, per prevenirne il riassorbimento.

Argento arsenicale

Proustite $3(Ag^2S + As^2S^3)$

Esempio P: 100	Solfuro d'arsenico	25,00	—	Zolfo	19,51
	Solfuro d'argento	74,35	—	Antimonio	0,69
	Ferro	0,23	—	Arsenico	15,09
	Sabbia. . . .	0,42	—	Argento	64,67

Esercizio analitico

Tal minerale fuso in una corrente di gas idrogeno asciutto perde completamente e lo zolfo e lo arsenico; se non che la eliminazione completa dello arsenico difficilmente si compie in tubi di vetro, e quindi hassi ricorso ad un tubo di porcellana dentro del quale si pone una navicella della stessa materia. — Avviene ad un tempo dato della esperienza che la massa fusa, subitamente si gonfia, ed è da questo momento che la eliminazione delle ultime traccie dello arsenico diviene lenta e difficile.

Per via liquida fassi l'analisi di tal minerale trattandolo in polvere molto sottile mediante l'acido azotico concentrato. — Parte dello zolfo per la digestione durata con l'acido, si solforica, e parte si separa non ossidato, e del suo color giallo. — Diluito il liquido con acqua calda e versato sopra di un filtro, questo ritiene lo zolfo, il quale puossi valutare per differenza; — ovvero determinando il peso di questo elemento isolato, e completando l'analisi con la determinazione di quello che si è convertito in acido solforico ed è passato nel liquido.

Dal quale avrassi lo argento per precipitazione mediante l'acido cloroidrico; — e quindi il liquido separato dal cloruro e concentrato, ed a tal punto trattato con un qualche poco di clorato di potassio, conterrà lo arsenico tutto in acido arsenicico, perfettamente precipitabile mediante l'ammoniaca ed il solfato magnesico. (*Vedi pagine 869*).

Un altro modo d'analisi, e per via secca, consiste nel fondere dentro un crogiuolo di platino un miscuglio di 1 parte del minerale polverizzatissimo con 5 volte il suo peso di un misto già preparato di parti eguali di nitro e di carbonato di soda. — Il prodotto di tale fusione

fornisce lo argento isolato, per l'azione dissolvente dell'acqua calda. L'argento si raccoglie per filtrazione, si lava bene, si scalda forte e si pesa. Nel liquido filtrato esiste lo arsenico in arseniato solubilissimo, e questo vuolsi trattare con acido cloroidrico, quindi con dell'ammoniaca e del solfato magnesico, per ottenerlo precipitato tutto in condizione di doppio arseniato d'ammonio e magnesio. — Lo zolfo si valuta per differenza.

Ecco altri esempj d'analisi di un minerale argentifero arsenicale.

Composizione in p: 100	Argento	14,06	—	6,56	—	14,06
	Ferro	17,89	—	38,25	—	20,25
	Arsenico	62.90	—	38,29	—	59,94
	Zolfo	5,75	—	16,87	—	5,76

Havvi in natura un altro minerale argentifero che contiene eziandio e piombo e antimonio *(Vedi)*.

Composizione	Argento	22,93	—	52,87	P: 100
	Piombo	30,27	Rame	30,83	
	Antimonio	27,38	Ferro	0,34	
	Zolfo	18,74	Zolfo	15,96	

Tal minerale nomasi mineralogicamente *Argento grigio antimoniale*. — Lo *Argento nero* consta approssimativamente, di

Composizione	Argento	P: 66	P: 100
	Rame	tracce	
	Ferro	» 5	
	Antimonio	» 10	
	Zolfo	» 12	

MERCURIO E MERCURICI

Caratteri. — Metallo liquido specchiante, scorrevolissimo, divisibile in goccie rotonde e *senza coda*, se è puro, 13,29; uniformemente dilatabile pel calore fino presso alla sua ebollizione. — Bollente a + 360 gradi, e volatile sensibilmente anche al di sotto assai + (20 o 25), solidificabile a — 40 — inalterabile all'aria, inattaccabile o ben poco dall'acqua *(Vedi Acqua mercuriale)* e dall'acido

cloroidrico, ossidabile per lunga ebollizione a contatto dell'aria — solubile negli acido azotico, e solforico, in specie a caldo.

Il mercurio puro non dee per volatilizzazione abbandonare residuo alcuno.

Serie dei composti Mercuriosi e Mercurici

Peso atomico $= 200$

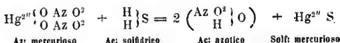
Mercuriosi		Mercurici	
Sottocloruro	$= Hg^2\ Ch^2$	Bicloruro	$= Hg\ Ch^2$
Protojoduro	$= Hg^2\ Jo^2$	Dentojoduro	$= Hg\ I^2$
Sottossido	$= H^2\ O$	Ossido rosso	$= Hg\ O$
Sottosolfuro	$= H^2\ S''$	Cinabro	$= H\ S$
Solfato mercurioso	$= \left.\begin{matrix} SO^2 \\ Hg^2 \end{matrix}\right\} O^2$	Solfato mercurico	$= \left.\begin{matrix} SO^2 \\ Hg \end{matrix}\right\} O^2$

L'Ossido mercurioso

Tale ossido non offre alcuna importanza analitica essendo assai instabile la sua composizione — È polvere nera che la potassa precipita dalle corrispondenti soluzioni saline. — Nè l'acqua, nè l'acido cloroidrico lo disciolgono.

I sali resultanti da esso diconsi mercuriosi, e sono incolori, se normali; giallognoli se basici, e tali si ottengono trattando con l'acqua copiosa i sali mercuriosi tutti solubili. — Il prodotto basico giallastro è novellamente solubile nell'acido costituente che vi si aggiunga.

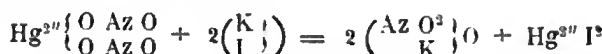
Il *Solfido idrico,* ed il *Solfidrato d'ammoniaca,* precipitano in nero di sottosolfuro tali soluzioni, ed il prodotto è insolubile nel solfidrato ammonico, e nell'acido azotico, assai bene solubile nel solfuro potassico, solubilissimo nell'acqua regia. La praecennata precipitazione può essere simboleggiata nel modo seguente:



$$Hg^{2''}\left\{\begin{matrix} O\ Az\ O^2 \\ O\ Az\ O^2 \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} S = 2\left(\left.\begin{matrix} Az\ O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O\right) + Hg^{2''}\ S$$

Az: mercurioso — Ac: solfidrico — Ac: azotico — Solf: mercurioso

Lo *Joduro di potassio* precipita le soluzioni mercuriose in giallo verdastro di sotto joduro = $Hg^2 I^2$, secondo la reazione seguente, cioè:



$$Hg^{2''}\left\{\begin{matrix} O\ Az\ O \\ O\ Az\ O \end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix} K \\ I \end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\begin{matrix} Az\ O^2 \\ K \end{matrix}\right\} O\right) + Hg^{2''} I^2$$

Peraltro, il precipitato è sempre commisto a del bijoduro rosso. — Un eccesso dello joduro potassico ridiscioglie il precipitato complesso.

Il *Cianuro di potassio* scompone i sali mercuriosi riducendoli in cianuro mercurico solubile ed in mercurio metallico.



$$Hg^2\ Cl^2) + K^2 Cy^2 = Hg\,Cy^2 + Hg + K^2 Cl^2$$

Ecco altre reazioni bastantemente caratteristiche dei sali mercuriosi.

Il Fosfato di soda L'Acido ossalico Il Ferrocianuro di potassio	Precipitano in bianco
Il Ferricianuro di potassio	— Precipita in rosso-bruno
Il Cromato potassico	— Precipita in rosso

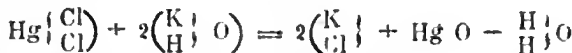
Riducono i sali mercuriosi tutti in mercurio metallico.

Il Rame	— Lo Zinco	— Il Cloruro stagnoso
Il Solfato ferroso	— L'Acido solforoso	— L'Acido fosforoso

L'Acido azotico alla temperatura dell'ebollizione converte i sali mercuriosi tutti in mercurici.

L'Ossido mercurico e i derivati

Il biossido di mercurio si precipita per l'azione della potassa idrata sul cloruro mercurico, o i sali corrispondenti.



$$\underset{\text{Bicloruro}}{Hg\left\{\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right)} + \underset{\text{Potassa}}{2\left(\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O\right)} = \underset{\text{Clor: potas:}}{2\left(\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Ossido}}{Hg\ O} - \underset{\text{Acqua}}{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\} O}$$

È polvere di color rosso acceso, e può essere secondo il modo della preparazione in laminette cristalline. Il

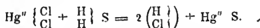
riscaldamento graduale ne incupisce il colore, e lo decompone finalmente in mercurio ed ossigeno. Se fosse impuro di alcuna traccia di sottonitrato mercurico, emetterebbe qualche traccia di vapori nitrosi. — L'acqua ne scioglie un qualche poco; gli acidi lo salificano prontamente, e le soluzioni han tutte i caratteri dei sali mercurici, alcuni affatto differenziali dai mercuriosi.

I Sali mercurici — Esperienze

Sono incolori se neutri o normali; sono gialli se basici.— Quasi tutti si decompongono al calor rosso, ed alcuni soli si volatilizzano inalterati, o sublimansi come il cloruro mercurico *(sublimato)*, il bibromuro ed il bijoduro.

L'acqua ne decompone alcuni con separazione di un sale basico, il quale si scioglie per l'aggiunta di un acido. — Fanno a questa regola generale eccezione il bicloruro di mercurio, e il cianuro. Sono esempj di questa suscettibilità a decomporsi per l'azione dell' acqua, lo azotato ed il solfato mercurici.

1° - Il *Solfido idrico*, ed il *Solfidrato d'ammoniaca* producono, se aggiunti in piccolissima quantità nelle soluzioni dei sali mercurici, un precipitato nero di bisolfuro, il quale se venga agitato con lo eccesso della soluzione mercuriale diventa bianco, per la formazione di un composto complesso del sale mercurico con lo stesso solfuro. L'addizione di una successiva quantità del reagente, imbrunisce il precipitato, e finalmente lo converte del tutto in solfuro.



$$Hg'' \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \right. + \left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} S = 2 \left(\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} \right) + Hg'' \ S.$$

Il mutamento del colore suddetto procede a grado a grado dal bianco al giallo rancio, ed al rosso bruno, fino al nero del definitivo solfuro, ed è questo mutarsi del colore secondo la quantità del reagente solfuro, un carattere differenziale dei sali mercurici fra tutti gli altri dei varj metalli (1).

(1) Nelle soluzioni moltissimo acide, il solfuro mercurico può non precipitarsi se non che dopo l'aggiunta di una copiosa quantità d'acqua.

Il solfuro mercurico non è decomposto o disciolto;

Dal Solfidrato d'ammoniaca — Dalla Potassa
Dal Cianuro potassico, nè — Dagli acidi ($Cl\,H$) e ($Az\,O^3H$)

neppure alla temperatura della ebollizione.

Completamente lo scioglie l'acqua regia, decomponendolo; — il solfuro di potassio o di sodio, specialmente in presenza di un poco d'alcali libero, lo discioglie.

A differenza dei sali mercuriosi, quelli mercurici non danno segno di precipitato nè con l'acido cloroidrico, nè coi cloruri alcalini.

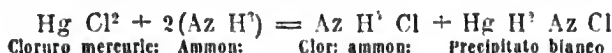
2º - Lo *Joduro di potassio* sciolto determina la formazione di un precipitato di splendido color rosso *(joduro mercurico)* solubile in un eccesso vuoi dello joduro potassico, o dello stesso sale mercurico. Lo joduro rosso tanto caratteristico dei sali mercurici, muta per riscaldamento il suo colore dal rosso acceso, al giallo, pur ritornando al rosso pel raffreddamento, o per lo scalfimento che il sale sublimato subisca.

3º - Il *Cianuro di potassio* produce nelle soluzione dello azotato di mercurio un procipitato bianco solubile in un eccesso del reagente. Questo per altro non precipita le soluzioni del cloruro mercurico.

4º - Il *Ferrocianuro di potassio* provoca in tutte le soluzioni mercuriche la formazione di un precipitato bianco, che a poco a poco diventa azzurro per la formazione del blu di Prussia, mentre il liquido filtrato contiene del cianuro mercurico.

5º - Il *Ferricianuro potassico* precipita in giallo lo azotato di mercurio, e nullamente il cloruro.

6º - L'*Ammoniaca* (ed il carbonato d'ammonio) determina nelle soluzioni mercuriche la formazione di un precipitato bianco, di composizione diversa, secondo che la soluzione mercurica, o l'ammoniaca relativamente prevalgono. — Infatti, quando si aggiunge un leggiero eccesso d'ammoniaca ad una soluzione di sublimato corrosivo, abbenchè dilutissima, si forma il così detto *Precipitato bianco* = ($Hg\,H^2\,Az\,Cl$).



$$Hg\,Cl^2 + 2(Az\,H^3) = Az\,H^4\,Cl + Hg\,H^2\,Az\,Cl$$

Cloruro mercurico: Ammon: Clor: ammon: Precipitato bianco

L' altro composto cui di sopra accennammo, e che pure è bianco può essere riguardato come una combinazione di amiduro e di cloruro mercurici.

7° - La *Potassa* in eccesso precipita dalle soluzioni mercuriche l' ossido giallo rossastro di cui dicemmo, e può il precipitato non manifestarsi se la soluzione mercurica contenga una grande quantità d' acido libero.

Gli alcali non precipitano la soluzione del cianuro di mercurio, in ciò diversissimo esso dal cloruro di mercurio corrispondente. — Per altro, puossi risolvere la questione della dubbia natura di tali soluzioni per questo, che il bicloruro di mercurio coagula subitamente le soluzioni albuminose, ed il cianuro non havvi effetto: ulteriormente puossi il cianuro scomporre col solfido idrico, non punto diversamente del cloruro mercurico.

8° - Il *Cloruro stagnoso,* ed in generale tutti gli agenti di riduzione che già accennammo trattando dei sali mercuriosi, ripristinano anco quelli mercurici, con graduale ed intermedia formazione dei sali minori, cioè mercuriosi. — Così, la soluzione del cloruro stagnoso versata in una soluzione di sublimato corrosivo, subito vi provoca la formazione di un precipitato bianco di sottocloruro, *(calamelano)*, il quale per un eccesso di cloruro stagnoso diventa a grado a grado di color bruno e finalmente nero, nel quale stadio della reazione, il mercurio si separa ripristinato in polvere, che l' acido cloroidrico alla temperatura dell' ebollizione conglomera in globuli metallici visibilissimi.

9° - Il *Rame,* il *Ferro,* lo *Zinco* precipitano il mercurio metallico da tutte le soluzioni mercuriali non acide troppo. Il mercurio ripristinato costituisce alla superficie dei metalli precipitanti uno strato grigio, che per lo sfregamento biancheggia e si fa specchiante, e pel riscaldamento completamente si dissipa.

I sali mercurici possono facilmente venir differenziati e separati dai mercuriosi, mediante l'acido cloroidrico, il quale come vedemmo precipita del tutto i secondi, e non determina effetto nella soluzione dei primi. — Laonde, se non di troppo ecceda l' acido nitrico nel miscuglio, la

separazione di quanto havvi di mercurioso nel misto è completa per opera dell'acido cloroidrico. Il cloruro mercurioso resta nel filtro, e la soluzione contiene la totalità del sale mercurico.

10° - Al fuoco del cannello tutti i composti mercuriali asciutti, e commisti con un poco di carbonato di soda, sono decomposti con ripristinazione del mercurio metallico in goccioline visibilissime e specchianti, attraverso il tubo di vetro in cui si fa la esperienza. — Peraltro, i composti mercuriali che senza scomporsi si vaporizzano, sfuggono all'azione decomponente del carbonato alcalino. Conviene in tal caso inumidire un poco il miscuglio ed eliminar poi l'acqua dolcemente scaldandolo al calore di una lampada, ed asciugar con carta emporetica la umidità condensata nel tubo della esperienza che tiensi orizzontale nell'atto del riscaldamente. Allora quando tutta la umidità sia eliminata, puossi il miscuglio riscaldare alla fiamma come fu detto, e così operando, la manifestazione del mercurio è certissima.

Separazione analitica del Mercurio

Generalità

I composti mercurici si distinguono da quelli di tutti gli altri metalli:

1° - Per la loro volatilità (senza eccezione);

2° - Per la insolubilità del Solfuro nell'acido nitrico.

Il Mercurio può benissimo separarsi

Dallo Arsenico — Dallo Antimonio
Dallo Stagno — Dall'Oro — dal Platino } Classe *A*

non che dai solfuri di Selenio di Telluro etc., in virtù della insolubilità del suo solfuro, nel solfidrato d'ammonio. — Se una soluzione mercurica contenesse metalli precipitabili dall'acido cloroidrico, questi dovrebbersi separare con tale reattivo, prima di farvi passare una corrente di idrogeno solforato. — Questo caso è rappresentato nei misti contenenti *Argento, Piombo e Sali mercuriosi.* — L'acido cloroidrico precipiterebbe da essi totalmente lo argento, ed il sotto cloruro di mercurio, ed il precipitato

contenente pur del cloruro di piombo potrebbe affatto liberarsi da esso, mediante continuati lavacri con l'acqua bollente. — Il misto residuale di sottocloruro di mercurio, e di cloruro d'argento può analizzarsi mediante l'ammoniaca, la quale discioglie il cloruro d'argento, ed annerisce il sottocloruro di mercurio *(Vedi)*. — Ancora puossi la separazione effettuare mediante l'acqua regia, la quale scioglie il cloruro mercurioso, e lascia quello d'argento indisciolto.

Mercurio ed Argento — Separazione

Questi metalli possono completamente venir separati mediante il cianuro di potassio, avvegnachè neutralizzando la mista soluzione con del carbonato di soda, così peraltro che non si formi precipitato, ed aggiungendo del cianuro potassico, i metalli convertonsi in cianuri (1). Ora l'aggiunta di un eccesso d'acido azotico provoca la completa precipitazione del cianuro d'argento *(valutabile)*, mentre il cianuro di mercurio resta del tutto in soluzione, e puossi precipitare in solfuro.

Mercurio e Piombo — Separazione

Ancora questi due metalli possono similmente venir separati mediante il cianuro potassico, inquantochè l'acido azotico successivamente aggiunto decompone il cianuro di piombo non punto reagendo su quello di mercurio, e quindi l'affusione di un carbonato alcalino precipita dal misto il carbonato di piombo, senza scomporre il cianuro mercurico che rimane disciolto e separabile per filtrazione. *(Vedi anco in appresso)*.

Mercurio — Determinazioni quantitative

Il mercurio può essere valutato quantitativamente:

1° - Allo stato metallico (per ripristinazione);
2° - Allo stato di sottocloruro; $= Hg^2 Cl^2$
3° - Come solfuro — Bisolfuro $= Hg\ S$
4° - Come biossido — Ossido rosso $= Hg\ O$

(1) Il Cianuro d'argento che si precipita in sul principio, rapidamente indi si scioglie.

Nelle separazioni degli altri metalli, molto frequentemente si valuta il mercurio per differenza.

5°- Ancora puossi valutare volumetricamente.

In tutti i casi i composti mercuriali possono essere ridotti in soluzioni mercuriche mediante l'acido azotico, ovvero l'acido cloroidrico coadiuvato da qualche poco di acido azotico o di clorato potassico. — Ovvero ancora puossi operare la soluzione, per esempio del solfuro mercurico, stemprandolo in una lissivia diluita di potassa caustica, ed esercitandovi sopra una corrente di cloro.

Può talvolta essere questione di valutare il mercurio nelle sue combinazioni saline corrispondenti al sottossido ed al biossido. Se la soluzione mercuriale corrisponde al primo grado di ossidazione (composti mercuriosi) puossene operare la completa precipitazione in sottocloruro: se il composto è mercurico puossi precipitare in solfuro,

a - **Come Sottocloruro**

Supponiamo che la soluzione proposta contenga il mercurio tutto in condizione di sale mercurioso. — Tal soluzione per essere convenientemente precipitata, dovrà diluirsi molto, e se contenga un troppo grande eccesso d'acido azotico libero, questo dovrà essere in grandissima parte neutralizzato mediante il carbonato di soda. La precipitazione si effettua mediante l'acido cloroidrico o meglio il cloruro di sodio disciolto, ed il precipitato lavato convenientemente puossi asciugare a + 100, e così direttamente pesare.

Caratteri

Il sottocloruro di mercurio è del tutto insolubile nell'acqua fredda; l'acqua bollente per lunga azione in piccola parte lo decompone in cloro libero ed in mercurio, rendendo grigio il composto residuale. — L'acido cloroidrico dilutissimo non discioglie traccia di sottocloruro di mercurio alla temperatura ordinaria; ma pel riscaldamento, e più che mai per la ebollizione, puossi completamente disciogliere, e la soluzione contiene del bicloruro di mercurio e dell'acido cloroidrico, influente

l'aria. L'acido suddetto concentrato e bollente trasforma in modo rapido il sottocloruro in bicloruro solubile, ed in mercurio metallico residuale. — L'acqua regia, o l'acqua di cloro anco a freddo lo trasforma in bicloruro disciolto; l'acido azotico bollente lo riduce in bicloruro ed in azotato mercurico, entrambi solubili.

I cloruri d'ammonio, di sodio, di potassio lo convertono per decomposizione lentamente a freddo, rapidamente a caldo in metallo, e bicloruro solubile.

Il sottocloruro mercurioso non si altera all'aria, e puossi scaldare a + 100 gradi, o poco oltre senza che perda di peso, ed è così fattamente asciutto che nelle analisi si valuta:

Composizione	*Mercurio* .	P: 84,92	— 200	Mol. 235,5
	Cloro . .	» 15,07	— 35,5	

A più alta temperatura, è cioè molto al disotto del calor rosso si dissipa senza fusione e senza scomposizione.

Quando convenga ad ogni modo di precipitare il mercurio sotto forma di cloruro insolubile, e la soluzione contenga pure dello acido azotico, ed il mercurio si trovi in condizione mista, cioè di sale mercurioso e mercurico, o che sia pur tutta mercurica, convertirassi affatto in stato di sale mercurioso aggiungendo dell'acido azotico al misto, e quindi dell'acido cloroidrico, e finalmente:

O dell'Acido fosforoso;

O una soluzione di Solfato ferroso.

L'acido fosforoso puossi per questo oggetto ottenere lasciando il fosforo esposto all'aria umida nei modi di che altrove è detto. — Il misto abbandonato per 12 ore ad una moderata temperatura (minore di + 60), ed anco a freddo è completamente ridotto in sottocloruro, che puossi avere con acqua tepida ed asciugare a + 100 gr.

Volendo fare uso del solfato ferroso come espediente di riduzione, aggiungerassi alla soluzione assai diluita del composto mercurico, (contenga pure dell'acido azotico) una bastevole quantità di cloruro di sodio, e quindi la soluzione ferrosa, in tale quantità che il solfato di ferro sia atomicamente tre volte tanto del contenuto mercu-

rio, e finalmente affonderassi della soluzione di soda caustica tanta che il misto diventi alcalino. Il precipitato di color quasi nero che tosto si forma, è un miscuglio di ossido mercurioso, e d'ossido magnetico di ferro. Dopo averlo agitato bene col liquido e quindi lasciatolo per qualche tempo in riposo, vi si affonde dell'acido solforico diluito e in eccesso, pure agitando di tempo in tempo fintantochè il precipitato già bruno sia divenuto bianco perfettamente, ed in tale stato è tutto di sottocloruro da lavarsi con acqua tepida e da valutarsi asciutto a + 100.

Mercurio come Solfuro

A tale modo di precipitazione prestansi egregiamente tutte le soluzioni mercuriche, le quali, vengono scomposte dal solfido idrico in soluzione acquosa, ovvero in corrente gassosa. Il precipitato è di solfuro mercurico il quale può essere commisto a dello zolfo libero. — Se il liquido in cui fassi agire l'idrogeno solforato, contenga un sale ferrico, del cloro libero, o simile altro alogeno, il solfuro mercurico sarà commisto a dello zolfo libero, ed in tal caso procederassi in modo diverso secondo la quantità contenuta. Infatti, se lo zolfo sia poco puossi lavare bene il precipitato con dell'acqua, e quindi sul filtro istesso sul quale è raccolto trattasi dapprima con dell' alcool assoluto, e poi con del solfuro di carbonio, fintantochè alcune goccie di tal dissolvente, non lascino per evaporazione residuo alcuno.

Se la quantità dello zolfo sia relativamente considerevole, distenderassi aperto il filtro in cui tutto il precipitato è raccolto, sopra una lastra di vetro, e mediante l'acqua projettata a filo sul precipitato, raccoglierassi tutto dentro una capsula di porcellana, ed ivi si tratterà con una soluzione assai concentrata di solfito di soda. Un tale trattamento verrà condotto così che il filtro non serbi traccia del precipitato, o almeno dello zolfo che vi era commisto. — E filtro e precipitato possono asciugarsi a + 100, ed in tale stato essere valutati.

Composizione	*Mercurio* . .	P: 200	— 86,21	P: 100
	Ossigeno . .	» 32	— 13,79	

Il bisolfuro di mercurio è nero, polverulento, insolubile nell' acqua, inalterabile all' aria umida o asciutta, alla temperatura ordinaria, ed inalterabile ancora a + 100. A più forte riscaldamento senza scomporsi si vaporizza:

L'Acido cloroidrico } Diluiti non lo disciolgono
L'Acido azotico }
L'Acido azotico concentrato appena lo attacca
L'Acqua regia facilmente lo scioglie.

Neppure l'acido cloroidrico concentrato e bollente vale a scomporlo; e neppure la lissivia di potassa caustica tuttochè bollente lo attacca.

Il Solfuro è insolubile { Nel Solfidrato d'ammoniaca
Nel Bromuro di potassio
Nella soluzione di Solfito di soda

Del resto, il solfuro mercurico è sciolto sensibilmente dal solfuro di potassio contenente della potassa libera. — Pertanto, non puossi far conto di avere completamente precipitato il mercurio col solfidrato d'ammoniaca, se la soluzione contenga altresì dello idrato di potassa, o di soda o del carbonato di queste basi.

Mercurio come Biossido

Sotto tal forma raramente si valuta il mercurio, inquantochè non prestansi in vero a questo modo di riduzione, se non che i composti ad acido azotico o simili. Basta infatti scaldare il sale pesato dentro un tubo a palla, procurando che un braccio del tubo piegato ed assottigliato a punta, s'immerga in un poco di acqua, mentre che l'altro braccio del tubo istesso vien posto in comunicazione con un piccolo gasometro, dal quale fassi passare una corrente d'aria asciutta per tutto il tempo del moderato riscaldamento.

Composizione	*Mercurio* . .	P: 92,59	— 200	Mol: 216
	Ossigeno . .	» 7,40	— 16	

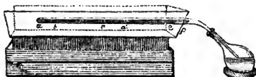
Nelle condizioni sovraccennate non hassi a temere che il prodotto residuale si decomponga. Il riscaldamento al calor rosso lo risolve, come è ben noto, in mercurio ed

in ossigeno. — L'ossido di mercurio è puro se non lascia pel forte riscaldamento alcun residuo, e se non manda vapori che arrossino la carta di laccamuffa. (*Vestigi di azotato non decomposto*).

Mercurio allo stato metallico

Questo procedimento è suscettibile di due modi di pratica, cioè della riduzione per via secca; — ovvero per precipitazione dalle soluzioni saline.

a - *Per via secca* si opera mediante il piccolo apparecchio qui disegnato. — I principii fondamentali di questo metodo consistono nella suscettibilità dei composti mercuriali a ridursi in ossido, e successivamente in mercurio metallico, quando si scaldano con un eccesso di calce caustica. — L'ossido di mercurio ad alta temperatura è ridotto in ossigeno, ed in vapore di mercurio metallico che diligentemente debbesi condensare.



Si incomincia dallo introdurre nel tubo di vetro, (che deve essere difficilmente fusibile) dapprima un miscuglio di bicarbonato di soda e di creta in polvere per una lunghezza di 5 cent:; e quindi vi si dispone uno strato di calce caustica anidra, e successivamente un miscuglio del composto mercuriale da analizzarsi con un eccesso di calce caustica ben calcinata, e finalmente un poco di calce in polvere con la quale sarà stato deterso il piccolo mortajo nel quale operossi il miscuglio, e sovra questa uno strato di calce pura, ed un poco di amianto puro foggiato a mo' di turacciolo. — Ben si comprende che il tubo così preparato, debbesi curvare alla lampada e tirare in punta come si vede nella figura. — La punta del tubo sfiora appena la superfice dell'acqua contenuta dentro il matraccio.

a - *b* - Miscuglio per l'acido carbonico

b - *c* - Miscuglio del composto mercuriale

c - *d* - Calce caustica polverizzata etc.

e - *f* - Turacciolo d'amianto.

Procederassi come per l'analisi organica, vale a dire incominciando col disporre dei carboni affuocati, gradatamente dalla parte anteriore del tubo verso la terminale, finchè da ultimo della operazione scacciansi le finali traccie del vapore di mercurio mediante l'acido carbonico, che si sviluppa quando si scalda il miscuglio contenuto tra *b* e *a*. — Finalmente, essendo tuttavia il tubo a rosso, se ne taglia la parte affilata nel punto *f*, si lava questa parte del tubo ricevendone l'acqua nello stesso matraccio, nel quale veggonsi raccolte le goccioline metalliche provenienti dalla distillazione, e così essendo esse raccolte, si decanta l'acqua che vi soprasta, ed il mercurio si riunisce dentro un piccolo crogiuolo di porcellana, entro cui si deterge con dei piccoli frammenti di carta da filtri dall'acqua aderente, e si asciuga esponendolo sotto una campana accanto a dell'acido solforico concentrato, fino a peso costante.

Non si prestano a tale modo di riduzione gli joduri mercurici, pei quali converrebbe invece della calce fare uso della tornitura fine di rame metallico. — E ancora è da osservare che i composti del mercurio solfurei possono dar luogo alla produzione dell'idrogeno solforato pel vapore d'acqua, e quindi converrebbe sostituire la magnesite al miscuglio del bicarbonato di soda, e della creta.

b - *Per via umida.* — La soluzione debbe essere scevra d'acido azotico, e quindi ridotta alla più normale condizione di bicloruro. A tale soluzione aggiungerassi del cloruro stagnoso disciolto, ma non contenente (o quasi) acido cloroidrico libero.

Il sale stagnoso debbe eccedere alquanto perchè la ripristinazione possa dirsi completa. Fassi per poco bollire e quindi si abbandona il misto al riposo e al raffreddamento. Decanterassi il liquido perfettamente liquido dal mercurio raccolto non raramente in globuli, e questo

per decantazione laverassi dapprima con acqua acidulata d'acido cloroidrico, e finalmente con acqua pura. Che se i globuli del mercurio spontaneamente non si raccolgano in un' unica massa, decanterassi la soluzione limpida, e si verserà sulla pasta mercuriale dell' acido cloroidrico diluito, pur contenente alcun poco di cloruro stagnoso, e si farà bollire per qualche momento, tanto che il metallo tutto sia raccolto in un globulo da asciugarsi e pesarsi direttamente conforme fu detto. — Tale modo di valutazione del mercurio può riuscire esattissimo tra mani sperimentate. *(Pecca in meno).*

Valutazione Volumetrica

Puossi tal metodo praticare per tre modi diversi, e cioè:

1° - Precipitando il Mercurio in Sottocloruro;

2° - Ripristinandolo col Solfato ferroso, in Sottocloruro;

3° - Direttamente con lo Iposolfito di soda.

a - Il primo procedimento convertesi nel fatto in una valutazione del cloruro di sodio mediante una soluzione normale di àzotato d'argento. — Infatti, nella soluzione *mercuriosa* da essere analizzata, si aggiunge a freddo un piccolo eccesso di soluzione normale di cloruro di sodio, si lava bene il precipitato con la minor quantità d'acqua possibile, ed al liquido clorurico riunito aggiungonsi alcune goccie di soluzione di cromato potassico, alcun poco di carbonato di soda, cosicchè il liquido abbia preso un color giallo, e finalmente vi si versa della soluzione decinormale d' argento, fintantochè il misto assuma il color rosso del cromato d'argento.

(Vedi Cloro — Valutazione del Cloro pag: 754).

Equivalenza delle soluzioni

Cent: cub: 1 Soluz: d'argento	= Cloro	*Gr:*	0,00354
Cent: cub: 1 Soluz: d'argento	= Clor: di sodio	»	0,00584
Gram: 0,00584 di Cloruro	= Ossido Hg O	»	0,01080

b - Mediante il Solfato ferroso

Quando il bicloruro di mercurio è posto a contatto con una soluzione alcalina ed un sale ferroso in eccesso, quest' ultimo trovasi proporzionatamente convertito in sesquiossido, mentre il mercurio è ridotto in sottocloruro. La questione analitica è pertanto ridotta a valutare la quantità del sale ferroso, (o del protossido di ferro) residuale, e ciò si consegue mediante il permanganato, ovvero il bicromato di potassa.

Avvertenza. — Nelle operazioni tendenti a convertire i composti mercuriosi in cloruro di mercurio, fa d'uopo avere riguardo alla sensibile volatilità di quest'ultimo, anche dalle sue soluzioni vogliasi alcooliche o acquose. Ancora vuolsi osservare che non sono compatibili con la esattezza di questo processo, nè l'acido azotico, nè il cloro libero, i quali corpi agiscono superossidando i sali ferrosi, e viziando il processo.

Esercizio

Diamo come ad esempio un'analisi volumetrica in cosiffatta guisa condotta:

Sciolgasi	*Bicloruro di mercurio* . . .	*Grammi*	1
	Doppio sale di ferro (1) . .	»	3

in acqua calda, e quindi al soluto si aggiunga alcun poco di soda caustica tanto che diventi alcalina. — Il misto divenuto di color cupo agiterassi per pochi minuti, e quindi vi si aggiungerà del cloruro di sodio, e dell'acido solforico, fintantochè pur sempre agitando il color nero scompaja, e l'ossido di ferro si sciolga, tutto residuandosi in sottocloruro bianco insolubile. — Nel liquido havvi il sale ferrico, e quanto di sale ferroso si sottrasse alla superossidazione. — Tal liquido misto diluito fino a 300 cent: cubici, filtrerassi per carta non previamente bagnata, e raccolti 100 cent: cubici, sovra essi procederassi valutando con la soluzione decinormale di permanganato di potassa.

(1) Vedi la preparazione di questo sale a pag. 563.

Della quale, supponendo che sieno occorsi cent: cub: 13,2 dovranno moltiplicarsi per 3, e quindi avremo cent: cubici 39,6 i quali dedotti dai 76,5 cent: cubici che rappresentano la quantità necessaria pei 3 grammi del doppio sale di ferro, lasciano cent: cub: 36,9 = G: 1,446 di sale ferroso non decomposto. Ora, moltiplicando questo pel suo fattore = 0,6914, dà 0,999 di bicloruro, invece di grammi 1 che adoperossi. (Ovvero moltiplicherassi per 0,5104 per ottenerne direttamente il mercurio).

c - Mediante lo Iposolfito di Soda

Si prestano alla valutazione mediante lo iposolfito di soda, le soluzioni dello azotato e del bicloruro mercurici; — e dato che il liquido contenga altresì il mercurio in combinazione corrispondente al sottossido, questo converrebbe precipitare previamente allo stato di sottocloruro mediante l'acido cloroidrico, ovvero il cloruro di sodio.

Il sottocloruro ottenuto puossi distintamente valutare nel modo che già descrivemmo *(V. pag. 945).*

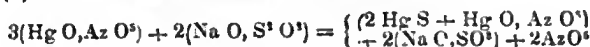
Laonde, nella presupposta soluzione vuoi di azotato mercurico, o di bicloruro si versa una soluzione graduata di iposolfito di soda, fintantochè cessi di formarsi un precipitato di color giallo cupo, che segna il fine della reazione, assai complicata (1).

La soluzione dell'iposolfito è preparata nelle proporzioni seguenti, cioè:

Iposolfito di soda cristall:	*Grammi*	12,4	= 1 Litro
Acqua distillata	»	100	

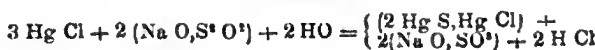
La soluzione mercuriale sia grandemente diluita, ed un poco acidula d'acido azotico, e contenuta dentro un vaso profondo di vetro. — Mediante un beccuccio gra-

(1) **Con lo Azotato — (Equivalenti)**



$$3(Hg\,O, Az\,O^5) + 2(Na\,O, S^2\,O^2) = \left\{ \begin{array}{l} (2\,Hg\,S + Hg\,O, Az\,O^5) \\ + 2(Na\,O, SO^3) + 2AzO^4 \end{array} \right.$$

Col Bicloruro



$$3\,Hg\,Cl + 2\,(Na\,O, S^2\,O^2) + 2\,HO = \left\{ \begin{array}{l} (2\,Hg\,S, Hg\,Cl) + \\ 2(Na\,O, SO^3) + 2\,H\,Cl \end{array} \right.$$

duato si versa la soluzione dello iposolfito, volta per volta fortemente agitando. Si separa per tal guisa un precipitato fioccoso, grave così che rapidamente si raccoglie sul fondo del recipiente 2(Hg S) + (Az O^3) 2(Hg). — Per cogliere precisamente il punto del compimento della reazione, conviene verso la fine prendere del liquido limpido non ancora tutto scomposto una certa quantità definita, e cioè un terzo o la metà del totale, e sopra questa versare goccia a goccia lo iposolfito, fino a che l'ultima goccia versata non abbia prodotto verun precipitato od inalbamento. La quantità dello iposolfito in questa ultima fase impiegata, moltiplicherassi per 3, o si raddoppierà per aggiungerla a quella già adoperata, e calcolare su questa, la equivalenza del sale mercurico.

Cent: cub: 10 di Iposolfito	=*Iposolfito*	*Gram:* 0.124
	=*Biossido mercurico*.. .	» 0,162
	=*Mercurio metallico*. . .	» 0,150

Avvertenze. — Questo processo non puossi applicare nel caso che la soluzione mercuriale contenga altresì dei metalli che possano decomporre lo iposolfito di soda.

Se la soluzione sia di bicloruro mercurico, dovrassi aggiungervi alcun poco di acido cloroidrico prima dello iposolfito, e scaldarla fino alla ebollizione; quindi si decompone col reagente graduato conforme dicemmo. Fa d' uopo procedere cauti in sul finire della esperienza, procurando che il precipitato mantengasi bianco, poichè se voltasse al grigio o al nerastro, lo esperimento sarebbe perduto. — Per maggior sicurezza giova cimentare col reagente le ultime parti del liquido, di tempo in tempo filtrandone una piccola parte.

Amalgama di Rame e Mercurio

Esercizio analitico

Un peso determinato della proposta amalgama discioglierassi nell' acido azotico a caldo, quindi si aggiungerà dell' acido cloroidrico alla soluzione dello azotato, e finalmente dell' acido fosforoso, ottenuto mediante la spontanea acidificazione del fosforo esposto alla influenza dell' aria umida; ovvero facendo reagire il tricloruro

di fosforo e l'acqua (1). — Il misto abbandonato per circa 12 ore al riposo, fornisce tutto il mercurio precipitato in sottocloruro; — e potrebbe anco se riscaldassimo un poco, convertirsi in mercurio metallico.

Il sottocloruro di mercurio si raccoglie sopra di un filtro, ed ivi si lava e finalmente si valuta asciutto a + 100 gradi.

Il liquido diligentemente raccolto insieme, contiene la totalità del rame precipitabile mediante la potassa alla ebollizione, conforme altrove si nota. *(Vedi Rame).*

Siffatto procedimento è pure valevole a separare

Il Mercurio dal { Bismuto; Cadmio — Zinco; Arsenico — e Antimonio }

nel quale ultimo caso, cioè nella concomitanza dell'antimonio, dovrassi alla proposta soluzione aggiungere alquanto acido tartarico per impedire la sua precipitazione a contatto dell'acqua, e dell'acido azotico.

L'Amalgama degli Specchi

Esercizio

Consta di stagno e mercurio, siccome è noto. — Discioglierassi un peso determinato della proposta amalgama nell'acqua regia, ed al soluto aggiungerassi un lieve eccesso di ammoniaca, e quindi del solfidrato di ammoniaca, pure in eccesso ma sensibilmente maggiore, e lascerassi il misto in vaso chiuso a se stesso per qualche tempo. — In tal guisa, il solfuro di stagno che dapprima formossi, totalmente si scioglie, ed il precipitato non consta che di solfuro nero — Il quale raccolto sopra di un filtro pesato, ivi si lava con una soluzione debole di solfidrato ammonico, e poi si asciuga a + 100 gradi, e si pesa.

Nel liquido che tiene in soluzione il solfuro di stagno per lo eccesso del solfidrato ammonico, l'aggiunta dell'acido cloroidrico diluito determina la precipitazione dello stagno in solfuro, il quale pure raccolto per filtrazione, lavato e disseccato, riscalderassi col filtro istesso

(1) $Ph\,Cl^3 + (H^2O) = 3(Cl\,H) + Ph\,O^3,H^3$

a calor rosso non di soverchio spinto, dentro un crogiuolo di porcellana, a libero contatto dell'aria, fintantochè lo stagno sia trasformato in ossido bianco. — Sull' ultimo della ossidazione giova aggiungere un frammento di carbonato d' ammoniaca dentro il crogiuolo scaldato a rosso.

L' Amalgama d' Argento

Esercizio

La proposta lega discioglierassi in peso determinato, mediante l' acido azotico in qualche eccesso, pure ajutando l' opera dell' acido col riscaldamento. In tal guisa tutto il mercurio è convertito in soluzione corrispondente al biossido mercurico $= Hg\left\{ \begin{matrix} Az\,O^3 \\ Az\,O^3 \end{matrix} \right\}$ lo che è necessario per la completa separazione. — Diluito il liquido con acqua stillata, precipiterassi lo argento in cloruro mediante un qualche eccesso d' acido cloroidrico. — Separato per filtrazione il cloruro, avrassi il mercurio ridotto in calomelano insolubilissimo e valutabile, per opera dell'acido fosforoso come agente di riduzione.

Biossido di Mercurio, Minio e Cinabro

Esercizio analitico

Il cinabro si analizza sciogliendolo nell' acido cloroidrico concentrato con lo ajuto del clorato potassico aggiunto a poco a poco, e lasciando il misto ad una moderata temperatura tanto che tutto si sciolga, e l' odore del cloro dileguisi. Lo zolfo è convertito in acido solforico, ed il mercurio in cloruro solubilissimo. — Ora, può determinarsi lo zolfo acidulando se occorra il misto con acido cloroidrico puro, e precipitando mediante il cloruro di bario. — Il solfato baritico raccolto, lavato e calcinato, fornisce per equivalenza lo zolfo, sulla base che

P. 100 *Solfato baritico sono* = *Zolfo* P: 13,73

ovvero ancora (e sempre relativamente allo zolfo) si scioglie un peso determinato del cinabro (1 grammo) in una soluzione di potassa caustica concentrata, facendo poi arrivare nel liquido caldo una corrente lenta di cloro

gas, tanto che il solfuro scompongasi. Acidulerassi quindi il liquido alcalino con dell'acido cloroidrico, e l'acido solforico verrà precipitato in solfato baritico valutabile come fu detto.

Da un'altra parte, valuterassi distintamente il mercurio, sciogliendo un'altro peso determinato del cinabro nell'acido cloroidrico, con l'aggiunta del clorato potassico a temperatura di bagno-maria; — e lascierassi la soluzione a se stessa tanto che l'odore del cloro sia dissipato, e quindi nel liquido limpido per filtrazione (se occorra) si aggiungerà dell'ammoniaca in eccesso, riscalderassi assai lungamente, e vi si aggiungerà dell'acido cloroidrico tento che basti a ridisciogliere il cloro-amiduro di mercurio che si era precipitato. Dal liquido così privato di cloro libero, precipiterassi il mercurio allo stato di solfuro direttamente valutabile *(Vedi)* mediante l'idrogeno solforato in corrente.

P: 100 *di Solfuro* = *Mercurio* P: 86,21

Premessa la cognizione del procedimento analitico concernente il cinabro, puossi nel caso complesso sopra notato, cioè di un miscuglio di cinabro e dei superossidi di mercurio e di piombo, procedere siccome segue.

Si fa digerire un peso determinato del proposto miscuglio nell'acido azotico diluito, il quale scioglie l'ossido di mercurio, e l'ossido piomboso del minio. — Pertanto il misto sarà diviso in

Soluzione di Mercurio, e di Piombo	**(A)**
Residuo d'Ossido pulce — e Cinabro	**(B)**

B) Questo residuo insolubile dovrassi lavare perfettamente e raccogliere sopra di un filtro pesato; — sopra del quale verrà irrorato con dell'acido azotico caldo e commisto ad una piccola quantità d'acido ossalico. L'ossido di pulce si decompone parzialmente, e tutto si scioglie in azotato piomboso che per sufficienti lavacri dovrassi distrarre, tanto che il cinabro residuale asciutto convenientemente a + 100 sia valutabile. — Ovvero, precipiterassi dalla sua soluzione mediante l'acido solforico, e l'aggiunta di un poco d'alcool.

A - Nel liquido contenente il piombo ed il mercurio siccome sopra si nota, si precipita il piombo con un eccesso d'acido solforico ed un poco d'alcool, per altro dopo avere eliminato lo eccesso dell'acido azotico. Filtrato il liquido dal solfato di piombo, avrassene il mercurio che già era ossido aggiungendovi dell'acido cloroidrico, e dell'acido fosforoso che riduce il mercurio in sottocloruro insolubile.

P: 100 *Sottocloruro* = *Mercurio* P: 84,92

Avvertenza. — La precipitazione del piombo debbe necessariamente precedere quella del mercurio, avvegnachè l'acido cloroidrico e l'acido fosforoso, determinerebbero la precipitazione di parte del piombo in cloruro, promiscuato al sotto-cloruro mercurioso. *(Vedi procedimento analitico dei Solfuri misti di antimonio, arsenico, rame, argento, mercurio, ferro, zinco).*

RADICALE BISMUTO — E BISMUTIFERI

BISMUTO. **Metallo triatomico — Simb: Bi — L'atomo 210.**

Composti	**Tercloruro**	= $Bi\,Cl^3$
	Ossicloridio	= $Bi\,O\,Cl$ — Bianco di belletto
	Terossido	= $Bi^2\,O^3$ — L'Idrato = $Bi\,HO^2$
	Trinitrato	= $Bi\,(3\,Az\,O^3)$ + Acqua
	Magistero	= $Bi\,O\,(Az\,O^3)\,H^2O$ (1)

Caratteri — Metallo bianco-rossiccio, cristallizzabile in cubi, fragilissimo, polverizzabile, e la polvere alterabile all'aria, che la sottossida. — Pesante 9,8 ove non sia stato fortemente compresso, che allora pesa meno (9,5): fusibile a + 246, e tuttavia liquido a + 242 — dilatantesi come l'acqua nel solidificarsi, combustibile ad alta temperatura, se influente l'ossigeno.

(1) Ovvero $Bi\,Az\,O^4,\,H^2O$

Soluzioni bismutiche e reagenti

Il dissolvente del bismuto è l'acido nitrico che con grande energia l'attacca, e lo discioglie anco alla temperatura ordinaria.

Le soluzioni bismutiche, corrispondenti all'ossido $Bi^2 O^3$ sono parzialmente decomposte dall'*Acqua*, la quale ne precipita un sale basico con turbamento della soluzione se dilutissima. Il liquido resultante contiene dell'acido libero il quale mantiene in soluzione una certa parte del sale neutro tuttavia indecomposto.

Non precipitano le soluzioni bismutiche, nè l'*Acido solforico*, nè l'*Acido cloroidrico*, che anzi quest'ultimo agevolmente discioglie i precipitati prodotti dall'azione dell'acqua sopra i sali bismutici.

Una reazione molto caratteristica del bismuto, è la grandissima decomponibilità del suo cloruro pel contatto dell'acqua. — Il cloruro bismutico puossi ottenere stillando in storta di vetro un misto di sublimato corrosivo (p: 2) e di bismuto polverizzato (p: 1). — Siffatto cloruro che stilla in liquido denso, diventa per raffreddamento, solido e bianco. È deliquescente, solubilissimo, fusibilissimo, colante pel calore come olio e distillabile come dicemmo. — Or bene, la scomposizione che di siffatto cloruro opera l'acqua è più avanzata o completa di quella che essa può provocare a contatto di qualunque altro sale metallico. Il precipitato che dapprima si forma è un ossicloruro bianco, insolubile = Bi O Cl corrispondente al ossicloruro antimonico, col quale potrebbe a prima vista andare confuso. — Se non che:

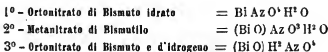
a { Il precipitato bismutico si annerisce per $H^2 S$;
Il precipitato antimonico diventa rosso-rancio;

b { L'acido tartarico scioglie il precipitato antimonico;
L'acido tartarico non scioglie il precipitato bismutico.

Lo azotato bismutico è un sale bianco trasparente che si ottiene come dicemmo per la diretta azione dell'acido azotico sul bismuto metallico. Questo sale che facilmente cristallizza se non ecceda l'acido troppo, contiene 5 mol:

d'acqua di cristallizzazione, — ed i cristalli si sciolgono completamente nell'acido azotico diluito, e l'acqua pur sempre decompone il misto se usata copiosamente.

Il precipitato puossi riguardare teoricamente o come un ortonitrato di bismuto idrato, ovvero come un idrato di metanitrato di bismutilo, ovvero ancora come un ortonitrato di *bismutilo* e di idrogeno.



1° - Ortonitrato di Bismuto idrato	$= Bi\,Az\,O^4\,H^2\,O$
2° - Metanitrato di Bismutilo	$= (Bi\,O)\,Az\,O^3\,H^2\,O$
3° - Ortonitrato di Bismuto e d'idrogeno	$= (Bi\,O)\,H^2\,Az\,O^4$

Tale precipitato costituisce il *Magistero di bismuto*, il quale per prolungati lavacri con l'acqua finisce col ridursi ad una composizione rispondente alla formula $Bi\,Az\,O^4\,H^2\,O$.

Questi modi di decomposizione dei principali sali bismutici sono veramente caratteristici.

Del resto, i sali di questo metallo sono fissi eccetto il cloruro che puossi stillare come vedemmo. — Fuori di questo, tutti sono decomposti a calor rosso. — Le loro soluzioni presentano i seguenti caratteri sotto l'azione dei reagenti:

L'Idrogeno solforato, ed il *Solfidrato d'ammoniaca* producono nelle soluzioni bismutiche, acide o neutre, un precipitato nero di solfuro $= Bi^2\,S^3$ il quale:

È insolubile { Negli acidi diluiti
Nelle soluzioni alcaline
Nei solfuri alcalini — Nel cianuro potassico.

Facilmente tale solfuro si scioglie nell'acido azotico bollente, e la resultante soluzione, come eziandio quelle cloroidriche, se l'acido di gran lunga ecceda, non sono altrimenti precipitate dall'idrogeno solforato.

La *Potassa* e l'*Ammoniaca* precipitano dalle soluzioni bismutiche un idrato bianco, insolubile in un eccesso dell'alcali, e che per ebollizione convertesi in ossido giallo.

Il *Cromato di potassa* precipita le soluzioni bismutiche in cromato giallo, che l'acido azotico facilmente discio-

glie. Tale precipitato confonderebbesi ai primi segni col cromato di piombo, ma è da esso molto diverso, avvegnachè:

1° - L'acido azotico, facilmente lo sciolga;

2° - Perchè è affatto insolubile nella potassa

Lo Joduro di potassio precipita le soluzioni bismutiche in trioduro $= Bi\,I^3$, di color bruno, solubile in un eccesso del reagente.

Il Cianuro di potassio precipita in bianco, insolubile;

Il Ferro-cianuro potassico precipita in bianco;

Il Ferri-cianuro potassico precipita in bianco.

Tali precipitati sono insolubili nell'acido cloroidrico; peraltro il semplice cianuro si scioglie negli acidi in generale.

Le reazioni veramente caratteristiche del bismuto, come vedemmo, consistono nella precipitabilità delle sue soluzioni saline (azotato e cloruro) per opera dell'acqua. Se una soluzione di azotato bismutico, perchè sia acida di soverchio non è scomposta dall'acqua, vedrassi il misto diventare di subito più o meno lattiginoso per l'aggiunta di un poco di cloruro di sodio, nè l'acido tartarico fare impedimento alla reazione.

Al *Cannello* tutti composti bismutici commisti ad un poco di carbonato di soda e scaldati sul carbone nella parte più interna della fiamma *(fiamma di riduzione)* danno una gocciola di metallo splendente, che è fragilissimo. — Nel tempo istesso si vede la superfice del carbone incrostata leggiermente di uno strato d'ossido giallo, il quale si dissipa pel riscaldamento nella più interna fiamma, senza che se ne coloriscano i bordi esterni; lo che fa differenziare l'ossido bismutico da quello di piombo.

Col *Borace* l'ossido bismutico fornisce una perla che è giallastra a caldo, e scolorita a freddo; opaca se l'ossido sia prevalente.

Separazione e Valutazione del Bismuto

Generalità

Come carattere differenziale del bismuto vale la scomposizione del suo cloruro mediante l' acqua, e la insolubilità del precipitato nella potassa, nel solfuro d'ammonio, e nell' acido tartarico.

Dai Metalli { Arsenico — Antimonio / Stagno — Oro — Platino etc:

si differenzia per l' assoluta insolubilità del suo solfuro nel solfuro d' ammonio.

Dal *Piombo* si separa in una soluzione mista aggiungendovi dell' acido solforico in lieve eccesso, il quale precipita totalmento il piombo, e non punto il bismuto come vedemmo, — Ovvero puossi la separazione ottenere aggiungendo dell' acido cloroidrico alla soluzione mista, evaporando a secchezza, e trattando con l'alcool o con l'etere il residuo. — Il solo cloruro di bismuto si scioglie.

Dallo *Argento* in simultanea soluzione puossi separare il bismuto, mediante l' acido cloroidrico che non precipita punto il bismuto.

Dal *Mercurio* si può separare valendosi della solubilità del solfuro bismutico nell'acido nitrico, mentre il solfuro di mercurio non si discioglie; — ovvero, valendosi come espediente di separazione, del cloruro stagnoso che riduce i sali mercurici (nelle condizioni di che altrove dicemmo) in sottocloruro insolubile.

Del resto, il bismuto quasi sempre si valuta in peso come ossido, e serve come reagente di precipitazione il carbonato d' ammoniaca, il quale completamente lo separa. — Fa d'uopo abbandonare il misto per alcun tempo a moderata temperatura. Il precipitato raccolto, lavato etc: convertesi per affuocamento in un crogiuolo di porcellana (non già di platino) in ossido $= Bi^2O^3$.

Avvertenze. — Non puossi precipitare col carbonato di ammoniaca una soluzione bismutica se essa contenga ancora dell' acido cloroidrico, inquantochè il precipitato conterrebbe inevitabilmente dell' ossicloruro. Fa d' uopo in tale contingenza precipitare il bismuto in solfuro, e

questo disciogliere nell'acido azotico, per precipitarnelo quindi col carbonato d'ammoniaca, come non ha guari dicemmo.

Dicemmo che più di frequente il bismuto valutasi come ossido, ed in tale condizione si ottiene:

1° - Per precipitazione in carbonato, e la calcinazione;
2° - Per la calcinazione dei sali bismutici ad acido volatile, o ad acido organico;
3° - Per la evaporazione reiterata delle soluzioni azotiche.

In altro modo puossi pur valutare il bismuto:

4° - Come Cromato bismutico;
5° - Come Solfuro;
6° - Finalmente come Bismuto metallico.

La condizione di cloruro basico può darsi per precipitazione a tutti i composti di bismuto previamente disciolti, e dal cloruro basico puossi molto facilmente ripristinare in stato metallico valutabilmente il bismuto.

I metodi della calcinazione diretta si applicano bene trattandosi del carbonato, dello azotato di bismuto e dei suoi composti ad acido organico. — Puossi operare in crogiuoli di porcellana, avendo cura da ultimo di irrorare con un poco d'acido azotico il residuo della calcinazione, e ripetendo tal trattamento qualche altra volta se faccia d'uopo per distruggere ogni residuo organico.

Il metodo della evaporazione si pratica con le soluzioni azotiche del bismuto, le quali concentrate assai a moderata temperatura, si decompongono con acqua aggiunta copiosamente, e distaccato il precipitato aderente alle pareti della capsula, novellamente si evapora il liquido, ed il residuo anche una volta si decompone con l'acqua, iterando così 3 o 4 volte e l'aggiunta dell'acqua, e la evaporazione fintantochè tutto l'acido azotico sia eliminato. Si versa allora sopra il residuo della evaporazione un poco di azotato d'ammoniaca in dilutissima soluzione, e dopo durato qualche tempo il contatto, si filtra, si lava il prodotto con la soluzione dilutissima (1 di sale per

500 d'acqua) di azotato d'ammoniaca, si dissecca, e si calcina. — Il residuo è l'ossido di bismuto.

Composizione	*Bismuto.*	P: 89,655	P: 100
	Ossigeno.	» 10,345	

Caratteri. — Polvere di color giallo-citrino, che si incupisce pel riscaldamento fino al color rosso-bruno; — fusibile senza mutamento a forte temperatura; riducibile dal carbone in bismuto metallico, e più facilmente e più completamente ancora dal cianuro di potassio. — Insolubile nell'acqua, e facilmente negli acidi. Scaldato a rosso con del sale ammoniaco, fornisce con lieve detonazione del bismuto metallico.

Bismuto come Solfuro

Tutti i composti solubili del bismuto prestansi bene a questo modo di precipitazione. Ora, se avvenga che il solfuro precipitato contenga dello zolfo libero, questo si potrà eliminare facendo bollire il misto solfureo con una soluzione di solfito di soda; — ovvero trattandola per lavacri con solfuro di carbonio. Raccoglierassi il residuo sopra di un filtro asciutto a più 100 e pesato, asciugherassi del pari a + 100 e si peserà.

Il solfuro di bismuto assorbe alcun poco l'ossigeno nell'atto del suo asciugamento, e perciò conviene pesare di mezz'ora in mezz'ora il prodotto asciutto, ed attenersi tra i pesi constatati, al più piccolo.

Composizione	*Bismuto*	P. 81,23	P: 100
	Zolfo	» 18,77	

Caratteri. — Nero o nerastro, insolubile nell'acqua e

Insolubile	Negli Acidi diluiti	— Negli Alcali
	Nei Solfuri alcalini	— Nel Solfito di soda
	Nel Cianuro potassico.	

L'acido azotico di media concentrazione lo trasforma a caldo in azotato con separazione di zolfo. — Laonde, quando si precipita il bismuto in condizione di solfuro dallo azotato, fa d'uopo diluir molto la soluzione acida, prima di farvi passare la corrente del solfido idrico.

Alla completa precipitazione del solfuro di bismuto, non fa impedimento la presenza dell'acido cloroidrico libero, purchè esso di troppo non ecceda, e che la soluzione del cloruro non sia concentratissima.

L'aria non altera il solfuro bismutico alla ordinaria temperatura.

Bismuto allo stato metallico

Il cianuro di potassio riduce completamente per fusione, l'ossido, il solfuro, ed il sottocloruro bismutico.

L'uno o l'altro dei sopraccitati prodotti, (nei quali puossi analiticamente ridurre un qualsivoglia composto bismutico) si mescola con 5 volte il suo peso di cianuro di potassio, e fassi fondere a moderata temperatura dentro un crogiuolo di porcellana. La fusione e la ripristinazione si effettuano con molta facilità se trattasi dell'ossido o del cloruro; — avviene con qualche maggiore difficoltà se trattisi del solfuro, pel quale occorre una più elevata e più lungamente durata temperatura. Il bismuto trovasi ridotto in granuli metallici che debbonsi lavare rapidamente con l'acqua stillata, e quindi con alcool diluito, e finalmente con alcool pressochè anidro.

Può darsi talora che nella riduzione del solfuro di bismuto col cianuro di potassio, trovisi commista ai granuli metallici, una polvere nera che è un misto di solfuro di bismuto non decomposto, e di bismuto metallico. In questo caso fa d'uopo novellamente fondere questo prodotto col cianuro potassico.

Ed altresì può darsi che pel fatto della fusione le pareti del crogiuolo di porcellana sieno alcun poco attaccate, e che per questo il bismuto non possa da queste particelle disceverarsi. Pertanto, conviene aver pesato anticipatamente il crogiuolo, ed insieme con quello pesar poi il bismuto metallico raccolto sopra un filtro parimente pesato come fu detto.

Bismuto come Cromato

Il Cromato di bismuto si precipita sempre quando si mescola una soluzione di azotato bismutico quanto è possibile scevra d'acido azotico libero, con un leggero

eccesso di bicromato di potassa. Il precipitato che si forma ha color giallo-rancio, e per la molta sua gravità facilmente si raccoglie sul fondo del liquido.

Composizione	*Ossido di bismuto* . .	P. 69,78	P: 100
	Acido cromico	» 30,22	

L'acqua non punto lo scioglie, neppure se contenga dell'acido cromico libero. Gli acidi cloroidrico e azotico facilmente lo sciolgono. — Del resto, può disseccarsi alla temperatura di + 112 senza che si scomponga.

Eviterassi nella pratica di questo procedimento un soverchio eccesso di bicromato di potassa, e nelle condizioni normali del misto, farassi bollire per 10 minuti circa sempre agitando, e finalmente laverassi il precipitato con acqua bollente, e per decantazione rinnovata più volte.

Separazione del Bismuto da tutti i metalli seguenti, cioè:

Potassio	— Litio ete:	— Magnesio	— Nikel
Sodio	— Bario	— Alluminio	— Cobalto
Ammonio	— Stronzio	— Zinco	— Ferro
Cerio	— Calcio	— Manganese	

Una soluzione contenente uno o più dei sopraccitati corpi oltre il bismuto, può dar separato quest' ultimo in condizione di Cloruro bismutico insolubile, quando si neutralizza quasi completamente l' acido libero con della potassa, della soda o dell'ammoniaca, e che vi si aggiunge quindi dell'acido cloroidrico, una notabile quantità di cloruro di sodio, e finalmente dell' acqua in copioso eccesso — Se dopo aver lasciato schiarirsi il liquido, l'aggiunta di nuova quantità d' acqua determinasse un intorbidamento, converrebbe aggiungerne fino ad una scomposizione affatto completa.

Il precipitato raccolto, lavato perfettamente ed asciutto, debbesi fondere col cianuro di potassio nel modo che descrivemmo.

Dallo *Argento*, dal *Rame*, dal *Cadmio*, dal *Mercurio*, dal *Piombo*, puossi separare il bismuto aggiungendo alla soluzione complessa e diluita, un leggiero eccesso di car-

bonato di soda, e successivamente del cianuro di potassio puro. — Scaldasi per qualche tempo, quindi si filtra e si lava il precipitato. — In virtù del potere dissolvente del cianuro potassico, rispetto a tutti gli altri metalli, il precipitato non si compone che dei carbonati di piombo e di bismuto. — La separazione di questi due corpi si può effettuare perfettamente, sciogliendoli nell'acido azotico, ed evaporando la soluzione fino a scarso volume, e sopra il residuo aggiungendo alquanto acido cloroidrico così che valga a disciogliere completamente il bismuto. — Gran parte del piombo si precipita in condizione di cloruro ma fa d' uopo che l' acido cloroidrico aggiunto sia tanto, che l' acqua non produca intorbidamento nel liquido decantato dal cloruro di piombo. — Allora si aggiunge dell'acido solforico diluito, e si abbandona il misto a mutuo contatto pure agitando di tempo in tempo, e finalmente vi si unisce dell'alcool a 0,8. Dopo aver bene rimescolata la massa torbida, si lascia schiarire, si filtra e si lava il solfato di piombo con dell' alcool acidulato con un poco d' acido cloroidrico, quindi con dell' alcool puro, ed in appresso si pesa asciutto il solfato di piombo, siccome altrove si narra.

Il bismuto che esiste nel liquido allo stato di cloruro, precipiterassi con l'aggiunta d' acqua molto copiosa, e l' ossicloruro lavato ed asciutto, si ridurrà mediante il cianuro di potassio in bismuto metallico valutabile direttamente.

Lega di Bismuto, di Piombo e di Stagno.

Esercizio analitico

Sciolgasi un peso determinato della proposta lega nell'acido azotico di media concentrazione, e nel liquido resultante si aggiunga un piccolo eccesso d'ammoniaca, e quindi copiosamente del solfidrato d'ammonio, abbandonando poi il miscuglio a se stesso per qualche tempo in vaso chiuso ed a moderata temperatura. — I tre metalli sono per siffatta guisa precipitati in solfuri promiscuati, dei quali il solo solfuro di stagno passa disciolto nel reagente, e puossi per filtrazione perfettamente sepa-

rare dagli altri, lavandoli mediante una soluzione diluita di solfidrato.

Il misto dei solfuri rimasti insolubili si asciuga e si pesa.

Dalla soluziono solfidrica, il contenuto solfuro di stagno si precipita mediante l' aggiunta dell' acido cloroidrico diluito in lievissimo eccesso, ed il solfuro raccolto per filtrazione, si lava e si asciuga. — Siffatto solfuro di stagno insiememente al suo filtro si scalderà dolcemente dapprima in un crogiuolo di porcellana, progredendo poi nel riscaldamento fino a calor rosso-cupo a liberissimo accesso dell'aria Quel che rimane, come già altrove dicemmo, è ossido di stagno così valutabile.

Se il solfuro che in tal guisa si scalda contenesse per avventura alcun poco di acido solforico formatosi per ossidazione, facilmente si eliminerebbe mediante l'aggiunta di un poco di carbonato d'ammoniaca aggiunto nel crogiuolo, in sul finire della operazione.

Il misto dei solfuri di bismuto e di piombo distaccherassi quanto è possibile dal filtro e questo si bruciera, pure aggiungendone le ceneri ai solfuri, e tutto insieme raccolto dentro una capsula, trasformerassi in solfati misti mediante l' acido azotico concentrato, al quale anco si aggiunge per maggiore sicurezza alcun poco d' acido azotico, e quindi non hassi nel residuo se non che un misto dei solfati, dei quali quello di bismuto soltanto è solubile, e quindi si può distrarre perfettamente mediante l' acqua e la filtrazione. Il solfato di piombo residuale vuolsi lavare con acqua acidulata d' acido solforico, e quindi si calcina, e si pesa.

Nel liquido contenente il solfato bismutico, l'affusione del carbonato d' ammoniaca determina la completa precipitazione del metallo in condizione di carbonato, che non di subito separerassi, ma si farà per lo contrario digerire per qualche tempo a contatto del reagente. Il carbonato lavato asciuto e riscaldato a rosso in un crogiuolo di porcellana, si residua in ossido giallo di bismuto che puossi ridurre, come più volte dicemmo, in bismuto metallico, mediante la fusione col cianuro di potassio

Del resto, ancora puossi completamente separare dagli altri metalli il bismuto, aggiungendo alla soluzione mi-

sta dell'acido cloroidrico, e quindi un grande eccesso d'acqua come precipitante l'ossicloruro.

Da una dissoluzione mista di rame e bismuto, quest'ultimo è con moltissima approssimazione separato del tutto, mediante il carbonato d'ammoniaca, in forte eccesso, avvegnachè questo reagente disciolga il composto rameico, e dia per insolubilità totalmente quello bismutico.

RADICALE RAME — E RAMIFERI

Generalità

Sono i composti naturali del rame moltissimi, e principali:

1° - Il Rame rosso — o Sottossido
2° - Il Carbonato basico — o Malachita etc:
3° - Il Solfuro solo — o misto a quello di ferro.

Delle piriti ramifere, la *Bournonite*, il *Rame grigio* (Fahlerz) *(Panabaso)* etc: etc: *(V: in appresso).*

Il rame metallico è inalterabile all'aria asciutta, all'ordinaria temperatura. — Per la umidità, l'ossigeno e l'acido carbonico atmosferici si copre di uno strato di carbonato grigio verdastro. — Rapidamente si ossida all'aria, influenti gli acidi comecchè deboli. — Scaldato forte convertesi in ossido nero, che via via si distacca in squamme dalla superficie rossa del sottoposto metallo.

L'acido cloroidrico stentatamente ne scioglie (Cu Cl)

L'acido solforico concentrato e bollente, è decomposto a contatto del rame; — Svolgesi anidride solforosa, ed il prodotto è $(Cu\,SO^4)$.



$$2(SO^4\,H^2) + Cu = (SO^4\,Cu) + 2(H^2\,O) + SO^2$$

L'acido azotico è il suo migliore dissolvente; svolgesi nella reazione biossido azotico, ed hassi per residuo dello azotato rameico.

Scaldato nel cloro gas, il rame produce un misto di sottocloruro e cloruro ($Cu^2 Cl^2$) + ($Cu Cl^2$).

Composti principali del Rame

Il Rame è diatomico — L' atomo = 62.

Rameosi		Rameici	
Protocloruro. .	$= Cu^2Cl^2$	Bicloruro . . .	$= Cu Cl^2$
Protojoduro . .	$= Cu^2J^2$	L'Ossido nero . .	$= Cu O$
Sottossido. . .	$= Cu^2O$	L'Idrato rameico.	$= Cu (OH)^2$
Sottosolfuro. .	$= Cu^2S$	Il Solfuro . . .	$= Cu S$

Il *Sottossido di rame* si trova in masse compatte nativamente, e talvolta anco si vede cristallizzato in regolari ottaedri di color rosso. — Artificialmente si produce per riduzione dei composti rameici, per es: facendo bollire dello acetato di rame disciolto, con della glucosa. — La polvere rossa che si precipita è di sottossido; lo idrato è giallo.

Trattando quest' ossido con gli acidi, *(per es: l' Acido solforico diluito)* hassi per lo più un sale rameico, e del rame metallico. — L'acido cloroidrico produce con l'ossido rameoso del sottocloruro che è scolorito, solubile in bianco in un eccesso dell'acido, o da esso novellamente precipitabile per l' affusione dell' acqua. — La soluzione incolora, rapidamente all' aria inverdisce, formandosi grado a grado del cloruro rameico.

Dalle soluzioni di questo sottossido *(sali rameosi)* la potassa precipita l' ossido idrato giallo, che è insolubile in un eccesso del reagente, e che presto diventa nero assorbendo ossigeno, e riducendosi in biossido. L'ammoniaca in eccesso scioglie in soluzione incolora tale ossido, ma il liquido rapidamente diventa azzurro per lo effetto dell' aria.

In generale può dirsi che tutti i sottosali di rame, tendono a convertirsi definitivamente in composti rameici, per lo assorbimento più o meno rapido dell' ossigeno.

Il *Biossido di rame* = (Cu O) anidro è polvere nera che si produce nelle circostanze seguenti, cioè:

a - Pel riscaldamento del Rame all' aria ;

b - Per la ignizione dello Azotato rameico $= Cu\,(2\,Az\,O^3)$

c - Per la disidratazione dello idrato dell'ossido $= Cu\,(HO, HO)$.

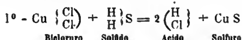
A molto alta temperatura si fonde in blocco, o in massa compatta, che è molto dura, ed ha colore giallastro nelle superfici della frattura — Le sostanze organiche rapidamente lo decompongono al calor rosso, assorbendone l'ossigeno che riduce in acqua l' idrogeno, ed in acido carbonico il carbonio. Questa facilità dell' ossido rameico a cedere l' ossigeno, e le sue fisiche proprietà, lo rendono opportunissimo alla determinazione quantitativa del carbonio e dello idrogeno nelle analisi organiche. *(Vedi)*.

Soluzioni Rameiche e Reagenti

Esperienza

Le soluzioni dei sali rameici, comecchè neutre o normali, arrossano le carta di laccamuffa.

1° Il *Solfido idrico*, o il *Solfidrato ammonico* precipitano in nero di solfuro di rame le soluzioni rameiche. Per es:



$$1^o - Cu \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \right) + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \Big\} S = 2 \left(\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} \right\} + Cu\,S$$

Bicloruro — Solfido — Acido — Solfuro

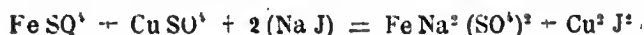


$$2^o - Cu\,SO^4 + (Az\,H^4)^2\,S = SO^4\,(Az\,H^4)^2 + Cu\,S$$

I liquidi non debbono essere soverchiamente acidi.

Il Solfuro di Rame è	Insolubile nell' Acido cloroidrico
	Insolubile nel Solfuro di potassio
	Poco solubile nel Solfuro d' ammonio
	Solubile nell' Acido azotico, e nel Cianuro potass:

2° - Lo *Joduro di potassio*, in presenza dell'acido solforoso, ovvero anco di un sale ferroso *(solfato)* o d' altri corpi riduttori, precipita completamente il rame dalle soluzioni rameiche, in stato di sottojoduro di rame, di color grigio biancastro, solubile in un eccesso del reagente.



$$Fe\,SO^4 + Cu\,SO^4 + 2\,(Na\,J) = Fe\,Na^2\,(SO^4)^2 + Cu^2\,J^2.$$

Questa reazione è utilizzata per la determinazione quantitativa del rame. *(V: in appresso)*.

3° - Il *Cianuro di potassio* precipita le soluzioni rameiche in cianuro $Cu\,Cy^2$ di color giallo-verdastro, solubile in un eccesso del reagente. — Dalla soluzione cianurica l' acido cloroidrico precipita novellamente il cianuro di rame in stato di cianuro basico, solubile in un eccesso dell'acido, e non altrimenti precipitabile dal solfido idrico.

4° - Il *Ferrocianuro di potassio (Prussiato)* precipita dalle soluzioni rameiche, comecchè dilutissime un cianuro doppio di rame e di ferro, ovvero il ferrocianuro $= (Fe\,Cy)^6\,Cu^2 + 7\,(H^2O)$, di color rosso-marrone, insolubile nell'acido cloroidrico, solubile nell' ammoniaca, decomponibile dalla potassa che ne separa dello idrato rameico. — La grande insolubilità del ferrocianuro, ed il suo colore caratteristico, fanno del prussiato potassico un reagente di squisitissima sensibilità, per riconoscere la presenza del rame anche in allungatissime soluzioni, come dicemmo.

5° - Il *Ferricianuro di potassio (Prussiato rosso)* precipita le soluzioni di rame in giallo-verdastro di ferricianuro rameico, solubile nell'ammoniaca, ed accompagnato sempre da della potassa.

6° - I *Carbonati alcalini* precipitano in verde le soluzioni rameiche, ed il resultante composto è un sottocarbonato di rame della formula $(CO^3, Cu, Cu\,O + H^2\,O)$. — Il carbonato che si ottiene in polvere bluastra voluminosa precipitando a freddo un sale di rame mediante un carbonato alcalino, è un idrocarbonato di rame


$= (CO^3\,Cu^2) + 2\,(H^2O)$; ovvero $(CO^3\,Cu, Cu\,O, 2\,(H^2\,O)$.

Quando si scalda siffatto precipitato nell'acqua istessa in cui si trova sospeso, diventa verde, d'azzurrastro che era, perde la metà della sua acqua di idratazione, e diventa allora un composto offerente la formula istessa della Malachita $= (CO^3\,Cu, Cu\,O, H^2\,O)$.

Nell'atto delle preaccenuate precipitazioni, havvi svolgimento di anidrido carbonico; — e se il precipitato si faccia alquanto bollire nel liquido in cui formossi, diventa nero, riducendosi in ossido. — L'ammoniaca scioglie in azzurro i carbonati rameici, e del pari li scioglie ma in soluzione quasi incolora, il cianuro potassico.

7° - La *Potassa*, la *Soda* precipitano dalle soluzioni rameiche, lo idrato = ($Cu\,H^2\,O^2$), insolubile in un eccesso del reagente. — Se non che, pel lungo contatto con la soluzione alcalina, se concentrata, ovvero per la ebollizione, lo idrato suddetto convertesi in ossido nero pressochè anidro. Ora è da notare, che la presenza delle sostanze organiche, e per esempio dell'acido tartarico, della glucosa, o simili fa sì che gli alcali precitati determinino una colorazione in azzurro più o meno cupo, senza che indi si possa ottenere la completa precipitazione dell'ossido, almeno nelle prime fasi della esperienza. — Precipitasi peraltro l'ossido completamente, ma come sottossido, per la ebollizione bastantemente durata.

8° - L' *Ammoniaca* o il *Carbonato ammonico* in piccola quantità versati nelle soluzioni rameiche, ne precipitano un sale basico di color verde azzurrastro, il quale rapidamente si scioglie in un eccesso dei reagenti ammoniacali colorando la soluzione di azzurro-cupo, dalla quale l'ossido rameico nero può essere precipitato mediante l'aggiunta della potassa, e la ebollizione lungamente durata.

La costituzione delle soluzioni azzurre ottenute coi sali di rame e l'ammoniaca, è multiforme, e per esempio, abbiamo col solfato e l'ammoniaca, dei sali complessi offerenti la composizione seguente, cioè:


1° - $Cu\,SO^4\;Az\,H^3$ — 2° - $Cu\,SO^4,\;2\,(Az\,H^3)$


3° - $Cu\,SO^4\;4(Az\,H^3)$ — 4° - $Cu\,SO^4,\;5\,(Az\,H^3)$

Del resto, sembra che l'ammoniaca possa combinarsi ai sali rameici in tutte le proporzioni, costituendo dei composti poliammonici di rame, suscettibili di perdere facilmente e grado a grado dell'ammoniaca, tanto che si residuano in molecole di 1 di $Az\,H^3$ per 1 atomo di rame. Le soluzioni rameiche contenenti dell'acido libero, non danno di subito precipitato alcuno con l'ammoniaca, la quale se grado a grado finalmente prevalga anche di pochissimo, il colore azzurro caratteristico meravigliosamente si manifesta, tanto che il fenomeno è in limiti estesi di diluzione molto significativo della presenza del rame.

9° - Il *Ferro metallico* a contatto delle soluzioni rameiche assai concentrate, subitamente si copre di uno strato di rame metallico patentissimo; — nelle soluzioni molto diluite, la precipitazione avviene più lentamente, ed in ogni caso è facilitata dalla presenza di un poco d'acido libero.

10° - Lo *Zinco* precipita per simile ripristinazione il rame metallico dalle sue soluzioni, se siavi alcun poco d'acido cloroidrico libero. — Facciasi lo esperimento dentro una piccola capsula di platino, e vedrassi la sua superficie rivestirsi di una velatura di rame metallico, anco operando con soluzioni estremamente diluite. Il platino favorisce la preaccennata ripristinazione, componendo con lo zinco una specie di coppia voltaica.

11° - Al *Cannello*, e segnatamente alla fiamma interna, i composti del rame misti con soda e scaldati sul carbone, danno del rame metallico, senza alcuna apparenza o stratificazione d'altri prodotti sopra il carbone. — Le minutissime pagliuzze del rame ripristinato, veggonsi apparire quando il residuo di tal riduzione si tratti con un poco d'acqua, e si deterga dal carbone commisto.

Coloriscono in verde smeraldo molto vivace la fiamma del gas, ovvero la fiamma interna del cannello, il rame metallico, le leghe contenenti del rame o qualsivoglia traccia di sale rameico, quando tali prodotti sieno cimentati in fili sottili alle fiamme suddette, ovvero presentati alla loro influenza mediante un filo di platino, agevolando lo effetto di per se stesso sensibilissimo, mediante alcun poco d' acido cloroidrico.

12° - Col *Borace*, col *Sale microcosmico*, o col *Fosfato* di soda i sali di rame danno alla fiamma esterna del cannello o del gas, perle di color verde cupo quando sono calde; e di colore verde azzurrastro se fredde. — Nella fiamma più interna la perla boracica è scolorita; quella del sale di fosforo apparirà di color verde cupo; — e l'una e l'altra solidificandosi, assumeranno un color rosso-bruno, e talvolta nerastro ed opaco.

Valutazioni quantitative del Rame

Esercizi d' analisi quantitativa

Il rame puossi rigorosamente determinare in 4 modi di precipitazione analitica, e cioè:

1º - Allo stato d'Ossido anidro nero $=$ Cu O

2º - Come Sottosolfuro — ed aziandio Bisolfuro;

3º - Come Rame metallico;

4º - Come Solfocianato (solfocianuro) $=$ $(C\,Az\,S)^2Cu$.

e finalmente valutasi per analisi volumetrica.

Parecchie combinazioni del rame sono naturalmente solubili nell'acqua. Gli altri composti insolubili, e lo stesso rame metallico facilmente si sciolgono negli acidi azotico, o solforico, o cloroidrico (*non il rame*). — I solfuri rameici trattati con l'acido azotico fumante possono ridursi in soluzione di solfato, ovvero possono risolversi in azotato rameico con zolfo libero e giallo, per opera dell'acido azotico diluito. L'azione dissolvente dell'acido diluito grandemente si avvalora per l'aggiunta di qualche piccola quantità di clorato potassico, ovvero anco d'acido cloroidrico.

Trattandosi di composti rameici ad acido organico, conviene calcinarli fino alla completa distruzione dell'acido istesso e riprendere poi con l'acido azotico il residuo

Rame come Biossido

Esercizio analitico

La soluzione può essere acida o neutra, e se acida diluirassi alquanto, e si scalderà fino verso la ebollizione dentro a una grande capsula di porcellana o di platino. Nel liquido caldo come dicemmo si versa della soluzione di potassa pura o di soda, fintantochè si forma un precipitato, e mantenendo il misto per alcuni minuti ad una temperatura vicina alla ebollizione, si lascia che il precipitato tutto si raccolga sul fondo, ed il liquido soprastante si passa per filtro.

Sul precipitato che tuttavia è nella capsula si aggiunge dell'acqua stillata, si scalda fino alla ebollizione, si lascia

anche una volta che il precipitato raccolgasi insieme, si separa il liquido limpido, così reiterando la lavatura per due o tre volte.— Finalmente si raccoglie sopra di un filtro ed ivi si lava perfettamente con acqua calda, e si asciuga, e dentro un crogiuolo di platino si calcina debitamente, evitando qualunque azione riduttrice del gas sopra l'ossido.

Il filtro dovrassi incenerire, ed il suo residuo aggiunto all'ossido dovrà subire il riscaldamento come fu detto.

Composizione	*Rame.* .	P: 79,87	—	63,5	Molec: 79,5
	Ossigeno.	» 20,12	—	16,0	

L' Ossido di rame è una polvere nera, affatto insolubile nell' acqua, e ad altissima temperatura suscettibile di fondersi perdendo in parte l' ossigeno, e residuandosi in ossido rameoso, ovvero in un miscuglio di entrambi. Nelle valutazioni analitiche è da guardare alla sua igroscopicità, la quale tanto è maggiore quanto fu calcinato men fortemente.

Gli acidi cloroidrico e azotico facilmente lo sciolgono; l'ammoniaca stentatamente pur colorandosi in blù.

Rame come Solfuro

Esercizio

La soluzione non deve contenere un eccesso d' acido azotico, meglio giova se neutra, o leggermente acida.

Fassi passare nel liquido una corrente di solfido idrico fintantochè si vede il precipitato di solfuro nero rameico facilmente raccogliersi sul fondo del liquido limpido. — Ovvero, è completa la precipitazione quando agitando il misto nel recipiente chiuso, la spinta gassosa si verifica dallo interno allo esterno, e non alla inversa, cioè per assorbimento. Il precipitato verrà raccolto sopra di un filtro, e su quello laverassi con una soluzione di solfido idrico, e il prodotto sul filtro istesso che lo contiene asciugherassi a calore di stufa, rapidamente. — Il filtro separato dal solfuro verrà ridotto in cenere, e la cenere aggiunta al solfuro dentro una capsula. Debbesi allora trattare il prodotto con dell' acido azotico di media concentrazione, aggiungendo una qualche goccia d' acido

cloroidrico, tanto che il rame si azotizzi, e lo zolfo si separi del suo color giallo-puro. — Filtrasi allora, e dalla soluzione si precipita il rame come ossido rameico, conforme fu detto.

Quando si vuole valutare il rame allo stato di solfuro rameoso, la precipitazione si effettua mediante lo iposolfito di soda, e ben si comprende che in tal caso i liquidi rameosi non debbono contenere nè acido cloroidrico, nè acido azotico liberi. — Per eliminarli fa d' uopo acidulare d'acido solforico il liquido, evaporare a secchezza, stemprare nell' acqua il residuo, e farlo bollire. — Allora si aggiunge una soluzione di iposolfito fintantochè cessi di prodursi un precipitato nero, il quale è di solfuro rameoso, non punto alterabile all'aria come è il solfuro rameico. Lavasi infatti bene e si asciuga, ed avendolo raccolto dentro un crogiuolo di porcellana, ed unitevi le ceneri del filtro ed un poco di zolfo in polvere, scaldasi fortemente a rosso in una corrente di idrogeno.

Lo apparecchio che in appresso qui si disegna serve allo scopo della calcinazione del solfuro rameoso come altresì d'altri prodotti in un atmosfera di idrogeno, la quale può essere intermittente, ovvero più o meno lenta a piacere, secondo che si chiude, o dassi maggiore o minore apertura alla cannella di comunicazione tra il generatore del gas, ed il recipiente di lavacro intermedio.

a - Lo inferiore ed il medio recipiente sono congiunti di prima fattura;

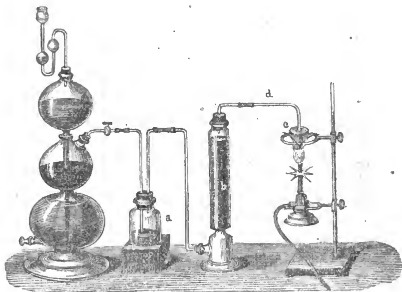
b - Il vaso superiore è il serbatojo che si aggiusta al doppio recipiente sopradescritto, mediante la lunga tubulatura smerigliata a perfetta chiusura;

c - Dal vaso medio partesi il tubo per lo svolgimento del gas ed è provveduto di una cannella;

d - Lo zinco viene introdotto nel vaso medio per l'orifizio istesso cui poscia si adatta il tubo di uscita del gas.

Lo apparecchio agisce in tal guisa; — si apre la cannella, e si introduce per la superiore apertura dell'acido solforico diluito, tanto che ne sia pieno il recipiente inferiore, ed anco vi resti alcun poco immerso lo zinco del

medio vaso. — Il gas svolgesi immantinente, e vassene pel tubo di uscita, ma se questo dopo un poco di tempo si chiuda, il liquido per la spinta del gas che sempre si svolge spingerà il liquido acido a salir su pel tubo, tanto che raccoglierassi nel vaso superiore, rimanendone immune lo zinco. — Possiamo a tal punto disporre di un serbatojo di gas, del quale determiniamo il passaggio in corrente più o meno lenta, aprendo più o meno la cannella di svolgimento (1).



Composizione	*Rame*	79,87 —	127
	Ossigeno	20,12 —	32

Il solfuro rameoso è per lo più in massa nero-grigiastra, e può essere scaldato a rosso e fuso senza scomposizione purchè si impedisca lo accesso dell' aria, ed è perciò che si calcina in una corrente di idrogeno asciutto.

(1) Tale apparecchio può anco servire allo svolgimento intermittente del solfido idrico.

Rame come Solfocianato

Esercizio

La soluzione rameica perchè si presti a tale procedimento non conterrà agenti di riduzione, e dovrà essere quanto è possibile scevra di cloro e d'acido azotico liberi. Del resto sia pure acidula; vi si aggiungerà dell'acido solforoso disciolto, ovvero dell'acido ipofosforoso e quindi una soluzione di solfocianuro potassico.

Il precipitato è Solfocianato rameoso $= (C\ Az\ S)^2\ Cu^2$

Si lascia che si raccolga insieme, e dopo averlo lavato e disseccato a + 100 può valutarsi direttamente. — Per altro questo espediente d'analisi non è rigoroso, avvegnachè il sale asciutto pure a + 115 contenga sempre da 1 a 3 per 100 d'acqua, non eliminabile che a temperatura capace di decomporre lo stesso sale.

Meglio giova mescolarlo asciutto con dello zolfo in polvere, e riscaldarlo a rosso in una corrente di idrogeno mediante lo apparecchio che descrivemmo. Il residuo è il solfuro rameoso, di cui diemmo la composizione centesimale.

Rame allo stato metallico

Esercizio

La ripristinazione del rame dalle soluzioni rameiche si ottiene mediante il ferro metallico e lo zinco puro, il quale ultimo è preferibilissimo. Lo zinco da adoperarsi deve essere tale che si sciolga senza residuo nell'acido cloroidrico. Un'altra condizione della buona riuscita della esperienza, ella è che la soluzione rameica sia scevra d'acido azotico; — al quale effetto, basterà che il liquido previamente acidulato d'acido solforico, o cloroidrico sia evaporato a secchezza, e quindi ripreso con l'acqua. Tal soluzione posta dentro una capsula di platino, che elettricamente meglio giova all'azione riduttrice dello zinco, vi si introdurrà una lamina di questo metallo puro, aggiungendo alcun poco d'acido cloroidrico, tanto che possa prodursi un regolare svolgimento di gas idrogeno,

il quale non dovrà svilupparsi troppo repentinamente.— La capsula si copre con un vetro da orologio, ovvero con un piccolo imbuto di vetro rovesciato, per impedire il disperdimento di qualunque traccia della soluzione rameica.

Il rame si separa ben presto, e secondo la concentrazione del liquido, ottiensi in forma di lamina aderente al platino, ovvero in forma di massa rossa spugnosa.

Il riscaldamento favorisce assai la ripristinazione, ma non è necessario; e soltanto fa d'uopo che il misto sempre contenga dell'acido libero, e sia continuo lo svolgimento dello idrogeno. — Riconoscerassi che la riduzione è compiuta quando cimentando una piccola quantità del liquido col solfido idrico, più non si vegga nè precipitare nè colorarsi in bruno. — Ancora avrassi certezza che tutto lo zinco sarà disciolto, e quindi che particella alcuna non ne rimanga commista al rame, tastando con una bacchetta di vetro il fondo del vaso, ovvero se più non si vegga svolgimento alcuno di idrogeno, comunque il liquido sia acido sensibilmente d'acido cloroidrico.

Il rame ripristinato dèssi comprimere e ridurre in massa compatta, e decantato il liquido limpido o scolorito, si laverà il metallo più e più volte in modo rapido per decantazione, e con acqua bollente, fintantochè l'acqua dei lavacri più non dia segno di contenere vestigio alcuno d'acido cloroidrico. — Finalmente, laverassi la capsula con dell'alcool concentrato, e dopo averla asciugata in stufa scaldata a + 100 gradi, si pesa, ed hassi valutabile il rame.

Come avvertimmo, l'uso del platino è opportunissimo alla maggiore rapidità dello effetto; — ma del resto non è indispensabile, avvegnachè si possa operare ancora in capsule di porcellana o di vetro, con le quali il rame ripristinato non aderisce o non si stratifica sopra la superfice interna della capsula, e l'opera della riduzione è più lenta.

Tale procedimento analitico si reputa a giusta ragione come preferibile a tutti gli altri. — Se ne può avere un idea dal seguente esempio.

Esercizio analitico

Un misto dei seguenti metalli, cioè: Rame Gr: 1,0 altri metalli Gr: 0,5

Oro. —	Argento —	Platino —	Zinco;
Stagno —	Piombo —	Ferro —	Nikel;
Cobalto —	Bismuto —	Arsenico —	Mercurio;
Antimonio —	Urano —	Zolfo e Fosfato di calce	

Fu sciolto nell'acido azotico e cloroidrico, e la soluzione scomposta poi con acido solforico onde eliminare i primi acidi dissolventi. Il liquido solforico fu evaporato ed il residuo scaldato forte, venne trattato con l'acqua e filtrato. — Da esso l'acido cloroidrico separò in cloruro lo argento. Il liquido filtrato fu posto in capsula di platino con acido cloroidrico e zinco conforme fu detto. — Il Rame precipitato, purissimo pesava *Gram:* 0,996.

Un modo indiretto di conoscere la quantità di rame esistente in un liquido consiste in questo, cioè che aggiungendo dell'ammoniaca alla proposta soluzione rameica, ed introdottala dentro un recipiente quasi a pienezza ed a chiusura ermetica, se vi si lasci immersa una lamina ben forbita di rame e pesata, dopo il contatto durato tre o quattro giorni, tolta la lamina constaterassi avere essa perduto di peso, ed è appunto questa perdita che vuolsi ritenere come rappresentante il peso del rame che già era disciolto nel liquido rameico, subbietto della esperienza.

Separazione del Rame dagli altri metalli.

1° Esercizio analitico quantitativo

Rame e { Alluminio — Cromo — Ferro — Nickel / Cobalto — Manganese — Zinco — Cromo } 2° Gruppo

Il liquido complesso per ipotesi di tutti i sovraccennati metalli, deve essere acidulo d'acido cloroidrico o solforico, ovvero anco azotico, ma in quest'ultimo caso non punto eccedere. In tale soluzione la corrente del solfido idrico precipita il solfuro di rame, il quale può essere commisto a del solfuro di zinco, e quindi fa d'uopo ridisciogliérlo nell'acqua regia, per riprecipitarlo novellamente dopo avere aggiunto dell'acido solforico alla soluzione,

ed evaporato il misto fino alla eliminazione degli acidi azotico e cloroidrico. La precipitazione del rame in solfuro, può farsi mediante lo iposolfito di soda, e conforme altrove esponemmo.

2° Esercizio analitico quantitativo

Rame e { Platino — Oro / Stagno — Arsenico ed Antimonio } 1° Gruppo

Se nella soluzione proposta, acidula d'acido cloroidrico, fassi passare una corrente di idrogeno solforato, si avranno i metalli tutti precipitati in solfuri. — Il complesso dei quali opportunamente lavato, se facciasi digerire a moderata temperatura con una soluzione di solfuro di sodio soprassaturato di zolfo, residuerassi in solo solfuro di rame insolubile. Il quale lavato con una debole soluzione di solfuro di sodio, dopo che abbia subìto l' azione completa di tale dissolvente, si potrà valutare allo stato di solfuro rameoso *(Vedi)* ovvero, dopo averlo lavato bene con acqua contenente del solfido idrico, tratterassi con dell' acido azotico di media concentrazione, e vi si aggiungerà alcun poco d' acido cloroidrico, così che lo zolfo si separi del suo color giallo naturale, ed il rame completamente sia sciolto.

Da tal soluzione si precipita finalmente il rame in ossido, o negli altri modi che sopra esponemmo.

Per via secca puossi giungere alla desiderata separazione, fondendo il misto salino o metallico con circa 6 volte il suo peso di un misto di carbonato di soda e di zolfo, a parti eguali. Trattando poi con l'acqua il prodotto di tale fusione, i soli solfuri del gruppo dello arsenico si scioglieranno, ed il rame residuerassi.

3° Esercizio analitico quantitativo.

Rame e { Mercurio — Argento / Bismuto — Cadmio } 2° Gruppo

a - Se una soluzione molto complessa per la presenza della maggior parte dei metalli sopraindicati, ed altresì degli altri appartenenti al gruppo dello arsenico, non che a quello del ferro, venga trattata col solfido idrico in corrente, si otterranno precipitati e misti

I Solfuri di { Rame — Piombo — Mercurio / Argento — Bismuto — Cadmio etc.

oltre quelli d'arsenico, d'antimonio, di stagno etc. — Tali solfuri trattati col solfuro di sodio vengono sceverati dei solfuri tutti del gruppo antimonico, e si residuano nei solfuri misti sopraccitati, cioè di piombo, mercurio, argento, cadmio e bismuto.

b- Procederassi alla separazione respettiva nel seguente modo cioè: — Si versa del carbonato di soda disciolto nella soluzione metallica, e vi si aggiunge quindi del cianuro di potassio, abbandonando il misto per qualche tempo a moderata temperatura. Poscia per filtrazione si separano i due carbonati di bismuto e di piombo. *(Gli altri metallo-cianuri restano in soluzione).*

c - In secondo luogo si versa nel liquido riunito quanto occorre di acido azotico debole per precipitare il cianuro d'argento, che si isola per filtrazione, e si valuta nei modi che già descrivemmo.

d - Ulteriormente, si neutralizza nuovamente con carbonato di soda il liquido, vi si aggiunge un buon eccesso di cianuro di potassio, e vi si fa passare una corrente di idrogeno solforato, tanto che il gas ecceda. A tal punto eliminato lo eccesso del solfido idrico, vi si sopraffonde anche una volta del cianuro di potassio, per assicurarsi che tutto il rame mantengasi in soluzione. Da essa si sono intanto precipitati i due solfuri di mercurio e di cadmio, che si raccolgono per filtrazione, si lavano con soluzione di cianuro potassico diluita, e si analizzano nei modi di che altrove è detto.

e - Il liquido che diè tai solfuri si decompone con acido azotico facendo bollire il misto, tanto che si elimini o si scomponga del tutto l'acido cianoidrico, contro gli effluvj del quale occorre andare muniti. Successivamente si aggiunga alcun poco d'acido solforico, e si evapori a secchezza, per riprendere il residuo con acqua stillata, e precipitarne il rame in ossido rameico con la potassa.

Separazione del Rame dal Bismuto

Esercizio analitico

Supponiamo che la soluzione sia nitrica; — affonderassi in quella un eccesso di carbonato d'ammoniaca, e si la-

scerà che il misto reagisca per qualche tempo a moderata temperatura. Il bismuto si separa allo stato di carbonato insolubile, ma poichè quasi sempre ritiene alcun poco di rame, e dell'acido, così fa d'uopo novellamente sciogliersi nell'acido azotico, ed anco una volta precipitarlo mediante lo stesso reattivo ammoniacale. Per filtrazione si separa il carbonato bismutico, e d'altra parte si precipita il rame dalla sua soluzione ammonica, aggiungendovi ancora alcun poco d'ammoniaca e quindi della potassa, tanta che per essa e la ebollizione, l'ammoniaca sia dissipata.

Ovvero ancora puossi trattare il precipitato misto dei solfuri suddetti, o sivvero quello determinato dal carbonato di soda, mediante il cianuro di potassio, nel quale il composto rameico è totalmente solubile, mentre non punto vi si discioglie quello di bismuto. Nel liquido filtrato e contenente il rame in doppio cianuro, quest'ultimo scomporrassi mediante una ebollizione prolungata con l'acido cloroidrico e l' acido azotico, quanto fa d'uopo perchè l' acido cianoidrico sia eliminato o scomposto. Il rame puossi allora precipitare mediante la potassa, conforme altrove si narra.

Separazione del Rame

a - **Dal Mercurio — Dallo Argento;**

b - **Dal Piombo — Dal Cadmio — Dallo Zinco ecc.**

(Vedi più opportunamente ai sopracitati metalli).

Determinazione volumetrica del Rame.

Molti sono i procedimenti d'analisi volumetrica che sono stati proposti con varia lode per la rapida valutazione del rame. A noi gioverà restringere la nostra pratica ai pochi e più sicuramente migliori; e questi sono i seguenti; cioè, valutasi questo metallo volumetricamente:

1° - Mediante il Sottossido di rame, ed il Percloruro di ferro;

2° - Precipitandolo in Joduro rameoso;

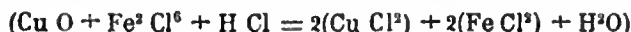
3° - Mediante il Solfuro di sodio, nel liquido cupro-ammonico;

Quest' ultimo metodo è segnatamente applicabile alla valutazione del rame delle leghe o delle piriti.

Metodo di Schwartz

Esercizio

Sciolto un peso determinato del composto rameico nell'acqua (se basti questa sola a discioglierlo, o altrimenti nell'acido azotico) e posto il liquido in una capsula di porcellana, vi si unisce una soluzione di tartrato neutro di potassa, e quindi un' eccesso di lissivia di potassa o di soda. — Il liquido si colorisce vagamente di azzurro più o meno cupo, e dopo averlo scaldato a bagno-maria, vi si affonde una soluzione di glucosa, o di lattina, pur sempre scaldando flutantochè il misto abbia acquistato un color bruno, il quale è indizio della precipitazione completa del rame in protossido *(sottossido rosso)*. Si filtra allora, nè vale preoccuparsi se l'acqua dei lavacri cadendo nel liquido bruno vi produca un ingiallimento, che è transitorio, e punto non debbesi all' ossido rameoso. Si lava a caldo il precipitato fintantochè l' acqua dei lavacri passi scolorita del tutto. — Il filtro contenente il sottossido porrassi nella capsula istessa, dalla quale non importa punto aver tolto le particelle dell'ossido rameoso aderente; — e sull' ossido contenuto nel filtro istesso, si versa un lieve eccesso di una soluzione di percloruro di ferro, scevra di cloro libero e d' acido azotico, vi si aggiunge un poco d' acido cloroidrico e si scalda pure agitando, fintantochè il sottocloruro di rame che subitamente formossi, in virtù della



$$(Cu\,O + Fe^2\,Cl^6 + H\,Cl = 2(Cu\,Cl^2) + 2(Fe\,Cl^2) + H^2O)$$

reazione, sia ridisciolto. Si filtra allora in un recipiente assai capace la soluzione verde, si lavano accuratamente i frammenti del filtro con l' acqua calda, e dopo che il liquido è freddo a circa + 25 gradi, si determina la quantità del cloruro ferroso, o protocloruro di ferro che si è formato, mediante il permanganato di potassa, siccome altrove si espone. *(Vedi pag. 563 — e a Ferro).*

P: 28 *di Ferro*, *equivalgono a* P: 31,7 *di Rame*

Rame in Joduro rameoso

Valutazione dello Jodio libero

Generalità

Questo procedimento conviene soprattutto per la rapida valutazione di minime proporzioni di rame, e si fonda sul fatto che quando si aggiunge ad un sale rameico un eccesso di joduro di potassio, si precipita del sottojoduro di rame, e dello jodio è posto in libertà, rimanendo sciolto nello joduro di potassio, e valutabile in quello.



$(CuSO^4 + K^2J^2 = K^2SO^4 + CuJ + J + etc.$

Solf: rameico Jod: potass: Solf: potass: Jod: rameoso Jodio

La quantità dello jodio che siffattamente resta in libertà, è strettamente proporzionale al sale rameico scomposto, e così

P: 127 *di Jodio equivalgono analitic: a* P: 63,4 *di Rame*

Lo jodio vuolsi determinare mediante la soluzione normale dello iposolfito di soda *(vedi)*. Procederassi del resto siccome segue.

Esperienza

Il rame del relativo composto verrà ridotto in soluzione di solfato quanto è mai possibile neutro, sebbene un qualche lieve eccesso d'acido solforico non sia dannoso. La soluzione dovrassi portare con l'aggiunta dell'acqua ad un volume determinato, per esempio di 100 cent: cub:, procurando che tal quantità contenga approssimativamente da 1 a 2 grammi di rame.

La soluzione dello joduro di potassio si compone di 1 parte di joduro e 10 p: d'acqua. — Se ne introducono 10 cent: cub: in un bicchiere da precipitati, e vi si uniscono pure 10 cent: cub: della soluzione rameica, e mescolatili rapidamente, procederassi di subito alla determinazione dello jodio libero, sia mediante l'acido solforoso, sia con lo iposolfito di soda appunto come precedentemente esponemmo. *(Vedi pag. 771. etc.)*

Le condizioni per la buona riuscita dell' esperienza sono le seguenti cioè, che:

a { **La soluzione non contenga Sesquiossido di ferro;**
Nè altre sostanze decomponenti lo joduro;

b - **Che non contenga Acido azotico o cloroidrico liberi;**

c - **Che lo Jodio liberato si determini prontamente.**

Infatti, il contatto prolungato dello joduro di potassio col sale rameoso, non intervenendo di subito l' acido solforoso, o lo iposolfito, nuoce alla esattezza dei resultati.

Come si espose trattando delle esatta determinazione delle jodio, giova versare un lieve eccesso dello iposolfito di soda, per valutare in appresso con la soluzione normale dello jodio, lo eccesso dello iposolfito versato, lo che conduce ad un più rigoroso resultamento. In tal modo, è necessaria nel misto la presenza della colla d'amido nel modo che come ad esempio adduciamo.

a - La soluzione cuprica contenga non meno di 1 Grammo di rame per 100 cent: cub:

b - Sia scevra d'acido azotico, d'acido cloroidrico, o di cloro, e vi si unisca in qualche eccesso la soluzione dello joduro potassico, e quindi quella graduata delle iposolfito fintantochè il color bruno sia dileguato. — A questo punto, un lieve eccesso di iposolfito troverassi nel misto, ed è questo eccesso che debbesi valutare. — Aggiungasi quindi un poco di soluzione d'amido, e quindi goccia a goccia la soluzione decinormale jodica, fintantochè il colore caratteristico dello joduro d' amido incominci a manifestarsi. Veggansi ad esempio i seguenti dati numerici di una esperienza:

1° -	*Soluzione di Solfato rameico* .	*C: C:*	10,000
	Solfato rameico contenuto . .	*Gr:*	0,3935
	Rame corrispondente	»	0,1000
2° -	*Iposolfito impiegato*	*C: C:*	19,000
	Soluzione decinormale di Jodio	»	3,200
	Iposolfito residuale	»	15,800
	15,800 × 0,006336 = *Rame* .	*Gr:*	0.1001

Resultato insignificantemente diverso da quello teorico sovraccennato (Grammi 0,1) *(De Haen)*.

Metodo di Pelouze

Piriti — Leghe metalliche del Rame etc.

Generalità

Fassi uso di una soluzione graduata di *Solfuro di sodio* come precipitante del rame, ed il procedimento si fonda sopra le due condizioni seguenti, cioè:

1° - I sali rameici hanno la proprietà di sciogliersi nell'ammoniaca, formando dei liquidi che sono intensamente coloriti in azzurro;

2° - Le soluzioni sopraccitate sono scomposte dai solfuri alcalini, ed il completo discoloramento che è una conseguenza del fatto, segna la fine della esperienza.

3° - La presenza di estranei metalli, come lo stagno, il piombo, lo zinco, il ferro sesquiossido, o lo antimonio, non influiscono contrariamente allo effetto, inquantochè il solfuro alcalino precipitante non reagisca sovra i prenominati metalli, se non quando tutto il rame è precipitato, ed a tal punto corrisponde precisamente il totale scolorimento del liquido.

I metalli che per converso portano impedimento alla giusta applicazione di questo metodo sono:

L'Argento — Il Mercurio — Il Nikel — ed il Cobalto.

Pratica del Processo — Esercizio

Per graduare la soluzione del *Solfuro di sodio* si incomincia dallo sciogliere 1 grammo di rame puro in circa 6 grammi d'acido azotico, e la resultante soluzione si unisce a 40 o 50 c: c: d'ammoniaca caustica concentrata, e riscaldato il misto fino alla ebollizione, vi si versa grado a grado mediante un beccuccio diviso per decimi di cent: cubici la soluzione del solfuro di sodio, sempre agitando fintantochè il liquido sia del tutto discolorato, lo che chiaramente si vede lasciando alcun poco separarsi l'ossisolfuro = Cu O, 5 (Cu S) nero, grave etc: ed osservando il liquido chiaro attraverso la luce, o di contro ad una superficie bianca.

Supponiamo che sieno occorsi allo effetto, cent: cub: 45.

Tale è la graduazione del liquore di prova. — Polverizzato il minerale di rame, per esempio la pirite rameica, ovvero ridotta in parti sottili una lega cuprifera, si scioglie nell'acqua regia, ed a reazione compiuta lasciasi freddare il misto senza filtrazione, e vi si aggiunge un grande eccesso (relativamente) d'ammoniaca e si agita bene. — Trovansi nel misto le materie insolubili silicee del minerale, e gli ossidi metallici eterogenei precipitati dall'ammoniaca, cioè l'allumina, l'ossido di piombo, l'ossido d'antimonio, ed il sesquiossido di ferro i quali petrebbersi per filtrazione distrarre, ma poichè lungo sarebbe il lavarli perfettamente, e poichè la loro presenza non impedisce che chiaramente si vegga lo estremo punto dello scolorimento del liquido, così senza filtrare procedesi alla precipitazione del rame mediante il solfuro di sodio, versato grado a grado fino allo effetto sopraindicato. — Supponiamo che sieno occorsi 32 centim: cub: della soluzione solfurea; — quindi porrassi la proporzione.

$$45 : 1 : : 32 : x = \left.\frac{32}{45}\right\} = 71,1 \text{ p } \%$$

La varie leghe del rame, come i bronzi, gli ottoni, ed i varj minerali rameici prestansi tutti a questo procedimento analitico, tranne in concomitanza coi metalli sovraccennati che fanno impedimento. *(Vedi).*

Esempj d'analisi

Scorie di affinamento				Rame del commercio			
Silice . . . . . P:	33,0	—	16,0	Rame . . . . P:	99,5	—	99,16
Ossid: ferroso »	62,1	—	76,9	Piombo. . . . »	0,4	—	0.48
Ossid: di rame »	1,2	—	5,0	Antimonio. . »	0,1	—	0,00
Allumina . . . »	2,0	—	0,5	Ferro . . . . »	0,0	—	0,05
Zolfo. . . . . . »	0,0	—	0,6	Zolfo. . . . . »	0,0	—Ag	0.23
In parti . . .	100	—	100	*In parti* . .	100	—	99,92

Talora il rame commerciale contiene nickel, e stagno.

COMPOSIZIONE DI VARJ' MINERALI RAMIFERI

Esempj analitici

Rame grigio - Fahlerz - Panabaso

Zolfo	27,75	27,77	25,03
Antimonio	23,50	23,94	25,27
Arsenico	»	2,88	2,26
Rame	27,00	37,98	38,42
Ferro	7,00	0,86	1,52
Zinco	»	7,29	6,85
Argento	10,25	0,62	0,83
In parti	95,50	101,34	100,18

Rame grigio — Solfoantimoniuro

Zolfo	25,77	24,73	23,52
Antimonio	23,94	28,34	26,63
Arsenico	2,88	»	»
Rame	37,98	34,48	25,33
Ferro	0,86	2,27	3,72
Zinco	7,29	5,55	2,10
Argento	0,62	4,97	17,71
In parti	99,34	100,34	100,01

Rame piritico = Arsenio-antimoniuro

Zolfo	26,33	26,00	25,30
Antimonio	16,52	19,50	25,00
Arsenico	7,24	0,01	1,50
Rame	38,62	39,80	34,30
Ferro	4,89	7,50	1,70
Zinco	2,76	merc:	6,30
Argento	2,37	6,25	0,70
In parti	98,71	99,03	94,80

Rame grigio — Ossido di rame

Protossido di rame	50,50
Ossido d'antimonio	37,05
Ossido di piombo	4,05
Ossido d'argento	0,16
Ossido di ferro	0,07
Zolfo	0,80
Silice ed Allumina	1,58
In parti	94,21

Rame piritico = $FeS + CuS$

Zolfo	32,0	35,16	36,33	36,52
Rame	33,3	30,00	32,20	33,12
Ferro	30,0	32,20	30,03	30,00
Ganga	2,6	2,04	2,23	0,39
In parti	97 9	100,00	100,79	100,03

Rame piritico

Zolfo	31,5	31,5	31,5
Rame	27,0	28,0	27,5
Ferro metallico	30,0	29 0	29,5
Ganga	8,5	9,0	9,0
In parti	97,0	97,5	97,5

Rame solfuro — Pirite ramcica

Sin.

Zolfo	20,5	22,00	20,62	19,00
Rame	74,5	76,50	77,16	79,50
Ferro	1,5	0,50	1,15	0,50
In parti	99,5	99,00	98,93	99,00

Rame — Carbonato verde

Sin. *Verde di montagna; Malachita*

Acido carbonico	21,25	20,50	7,3
Deutossido di rame	70,10	71,70	25,2
Acqua	8,45	7,80	3,3
In parti	99,80	100,00	100,1

COMPOSIZIONE DI VARIE LEGHE RAMEICHE

Pakfong — Argentana etc.

Rame. P: 100 — Zinco. P: 60 — Nickel. P: 40

Queste proporzioni variano secondo gli usi cui si destina la lega. Per esempio — lega

Da cucchiaj		Da manichi		Da laminarsi
Rame . . 50	—	Rame . . 55	—	Rame . . 60
Nickel . . 25	—	Nickel . . 20	—	Nickel . . 20
Zinco . . 25	—	Zinco . . 25	—	Zinco . . 20

Ovvero, secondo altre analisi.

In p: 100	Rame 66,2	—	Zinco 13,5	—	Nickel 19,3
	Rame 53,0	—	Zinco 29,1	—	Nickel 19,4

Leghe	Rame		Nickel		Zinco
Pakfong chinese	55,00	—	23,00	—	17,00
Rame bianco chinese	40.40	—	31,60	—	25,40
Maillechort francese	50,00	—	18,75	—	31.23
Packfong tedesco	50,00	—	25,00	—	25.00
Packfong da laminare . . .	60,00	—	20,00	—	20,00

Ottoni varj — Composizione

Ottoni	Rame		Zinco		Piombo		Stagno
Da martellarsi	70,00	—	30.00	—		—	
Utensili d'uso domestico	65,80	—	31,80	—	2.20	—	0,20
Ottone per tornitori . .	64,60	—	33.70	—	1,50	—	0,20
Bronzi dorati.	63,70	—	33,55	—	0,25	—	2,50
Oro falso-similoro . . .	86,00	—	8.00	—	0,00	—	6,00
Lega p: strum: di fisica .	86,00	—	14.00	—	0,00	—	0,00
Rame giallo (Potin) . .	31,15	—	65,19	—	0,52	—	3.14

Rame — Stagno — Arsenico

Lega per telescopi — Specchi lucidissimi etc.

1° Rame . P: 5	—	Arsenico	—	P: 1	Stagno 2
2° Rame . » 1	—	Arsenico	—	» 1	Stagno 3
3° Rame . » 6	—	Arsenico	—	» 1	Stagno 2
4° Rame . » 32	—	Arsenico	—	» 1	Stagno 2

(Vedi per altri esempj ai trattati speciali, Leghe etc.)

RADICALE CADMIO — E CADMIFERI

CADMIO. — **Simbolo** Cd — **L' Atomo** = 112.

Si estrae dalla Calamina che è un minerale di zinco. *(Vedi)*.

Caratteri. — Bianco, simigliante allo stagno; si lima, si taglia, e crepita contorto, come esso — inodoro, insipido, splendente per pulimento, duttile, malleabile, pesante 8,60, inalterabile all'aria, cristallizzabile per fusione, in regolari ottaedri. — Volatile dopo fusione anco al di sotto del calore rosso (Gradi 400) accensibile, se acceda aria od ossigeno che lo trasmuta in ossido fumoso, giallo bruno, unico composto di ossigeno e cadmio. — Solubile con svolgimento d'idrogeno negli acidi solforico, e cloroidrico.

Si hanno del cadmio i seguenti composti, cioè:

L'Ossido	= Cd O	**L'Idrato dell'ossido**	$\left.\begin{matrix}Cd\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$
Il Solfuro	= Cd S	**L'Iodoro**	= Cd I^2
Il Cloruro	= Cd Ch^2	**Simile a**	= $\left.\begin{matrix}SO^2\\Zn\end{matrix}\right\}O^2$
Il Solfato	= $\left.\begin{matrix}SO^2\\Cd\end{matrix}\right\}O^2$		

L'Ossido di Cadmio = Cd O — Si produce pel riscaldamento del cadmio a contatto dell'aria, ovvero per la calcinazione del carbonato o dello azotato di cadmio. — È anidro, di color giallo bruno più o meno cupo secondo la temperatura alla quale si ottenne. — Nessun grado di riscaldamento lo fonde o lo decompone. Peraltro è facilissimamente ridotto dallo idrogeno, e dal carbonio in guisa che puossi il cadmio agevolmente separare dallo zinco, essendo l'ossido di quest'ultimo metallo molto difficilmente riducibile dal gas idrogeno. D'altra parte la molta volatilità del cadmio, a paragone di quella dello zinco determina la preaccennata separazione.

L'ossido idrato di cadmio è bianco, gelatinoso, e si ottiene decomponendo un sale di cadmio mediante lo idrato di potassio o di sodio. — Il riscaldamento disidrata questo prodotto, e lo riduce in ossido anidro e bruno.

Caratteri generali dei sali di Cadmio.

Esperienze qualitative.

Tranne il cromato che è giallo, tutti gli altri sali sono incolori, e facilmente cristallizzabili. — Le loro dissoluzioni sono precipitate:

1° - *Dalla Potassa* in *Idrato* = Cd $\binom{OH}{OH}$, bianco insolubile in un eccesso del reagente. — Un simile effetto produce anco lo idrato di soda.

2° - *L'Ammoniaca* precipita in bianco d'ossido idrato, solubile in un eccesso del reattivo precipitante. La soluzione ammonica dello idrato cadmico è precipitata dall'idrogeno solforato.

3° - *I Carbonati di soda e d'ammoniaca* precipitano le soluzioni cadmiche in carbonato bianco = (CO^3 Cd) insolubile in un eccesso del reagente. Il carbonato cadmico si scioglie assai presto in una soluzione di cianuro potassico, ed il liquido assai diluito, abbandona col tempo il carbonato disciolto.

I sali ammoniacali non fanno impedimento alla precipitazione del carbonato.

4° - { *Il Solfuro idrico* / *Il Solfidrato ammonico* } Precipitano in giallo di solfuro cadmico (Cd S) le soluzioni cadmiche, abbenchè acide sensibilmente, ed il solfuro suddetto si discioglie nell'acido azotico di media concentrazione, e nell'acido cloroidrico concentrato. Del resto,

È insolubile { Nei Solfuri alcalini / Negli alcali caustici; Potassa, Soda etc. / Nel Cianuro di potassio }

Quest'ultimo carattere, se altro non fosse, differenzia il solfuro di cadmio da quello di rame. — Ancora è da osservare che l'acido solforico diluito e bollente, decompone il solfuro cadmico, in ciò pure diverso dal solfuro rameico.

5° - *I Fosfati alcalini* e gli *Ossalati solubili* precipitano in bianco di fosfato, o ossalato cadmico insolubile nell'acqua, solubile nell'ammoniaca.

6° - *Il Cianuro di potassio* precipita i sali cadmici in bianco di cianuro = Cd Cy, solubilissimo in un eccesso del reagente.

7° - Il *Ferro-cianuro potassico* precipita in bianco giallastro di ferro-cianuro i sali cadmici, — Il Ferricianuro li precipita in giallo, ed i composti sono solubili negli acidi solforico, azotico, e cloroidrico.

In tali acidi, similmente sciolgonsi tutti gli altri composti del cadmio, comecchè insolubili.

8° - Lo *Zinco* metallico precipita per sostituzione il cadmio dalle sue soluzioni.

Al Cannello tutti i composti cadmici quando sieno scaldati sul carbone, e con del carbonato di soda, e del cianuro di potassio, danno nella più interna parte della fiamma una incrostazione bruna d' ossido anidro di cadmio.

Puossi riconoscere la presenza di una piccolissima quantità di ossido cadmico nell' ossido di zinco, scaldando il misto con del carbonato di soda nella più interna parte della fiamma al cannello; — ma il fenomeno che lo manifesta, dura un istante, e consiste nella formazione di una velatura d' ossido di cadmio, sopra la quale poscia insistendo si stenderebbe in bianco-giallastro l' ossido di zinco.

Col Borace, o col sale microcosmico, l'ossido di cadmio fornisce una perla che a caldo ha color giallo, e pel raffreddamento si discolora.

Valutazione del Cadmio

Questo metallo suol valutarsi quantitativamente:

a - Per precipitazione, o calcinazione in Ossido = Cd O — (158)

b - Per precipitazione in Solfuro cadmico = Cd S — (141)

Prestansi a questi modi di valutazione i composti cadmici solubili nell' acqua, e quelli stessi insolubili ma decomponibili dall' acido cloroidrico. — Si residuano in ossido cadmico i sali del cadmio ad acido volatile, o che altrimenti sieno decomponibili pel calore.

Finalmente, si prestano alla precipitazione in solfuro tutti i suoi sali senza eccezione.

Cadmio come Ossido = (Cd O)

Esperienza

Nelle soluzioni cadmiche, (solforica o cloroidrica) la precipitazione si effettua mediante il carbonato di potassa o di soda, operando a caldo in una capsula di platino, o di porcellana, ed aggiungendo il carbonato alcalino a poco a poco, e mantenendo il misto in ebollizione per alcuni minuti. Si lascia poscia depositare, si decanta il liquido abbenchè chiaro sopra di un filtro, ed aggiungendo dell'acqua stillata sul precipitato della capsula, fassi bollire, reiterando così questi lavacri per decantazione tre o quattro volte. Finalmente si getta il carbonato sul filtro, il quale deve essere di carta sottile, avvegnachè l'ossido che dovrassi ottenere, sia facilment riducibile dalle sostanze organiche. — Calcinerassi tutto quanto potè isolarsi di carbonato dal filtro, e questo ultimo irrorato con alcune goccie di azotato d'ammoniaca, farassi asciugare, e si brucerà diligentemente entro una spirale di filo di platino. Le ceneri resultanti si riuniranno col precipitato del crogiuolo, e tutto verrà calcinato, bene evitando l'azione riduttrice dei gas della fiamma. — L'ossido calcinato si pesa

Composizione	*Cadmio* . .	87,50 — 112	100	—	128
	Ossigeno . .	12,50 — 15			

Come dicemmo, l'ossido di cadmio è facilmente scomposto dall'idrogeno, dal carbonio, e dalle sostanze organiche a caldo.

Il Cadmio come Solfuro — (Cd S)

Esperienza

L'Acido cloroidrico concentrato scioglie il solfuro cadmico. — L'acido azotico di media concentrazione, parimente lo decompone con separazione di zolfo.

Fa d'uopo pertanto che le soluzioni cadmiche non sieno soverchiamente acide. — Precipiterassi mediante la corrente del solfido, ovvero la soluzione acquosa, e se

il liquido fosse acido così da far temere che la separazione riuscisse incompleta, converrebbe trattare per saggio il liquido limpido mediante una copiosissima quantità di soluzione solfidrica.

Le soluzioni alcaline del cadmio possono precipitarsi mediante il solfuro, o il solfidrato ammonico che vale perfettamente allo effetto.

Ora è da notare; che se il solfuro di cadmio contenesse per avventura del zolfo libero, converrebbe trattarlo col solfuro di carbonio, o con del solfito di sodio disciolto, operando a caldo, per disceverarnelo; — poscia si asciuga a + 100 e si pesa. — Se è scevro di zolfo, puossi direttamente raccogliere sopra di un filtro previamente pesato, e sopra quello lavarlo, ed asciugarlo tra + 100 e 105 gradi.

Puossi evitare lo inconveniente della simultanea precipitazione dello zolfo, aggiungendo un poco di cianuro di potassio alla soluzione cadmica, fintantochè il precipitato che immediatamente si forma, sia ridisciolto. Nella soluzione così preparata, il solfido idrico determina poi la precipitazione del semplice solfuro di cadmio.

Composizione	*Cadmio* .	77.78 — 112	100 — 144
	Zolfo . .	22,22 — 32	

Il solfuro di cadmio ottenuto per precipitazione ha color giallo citrino, o giallo rancio.

Il Solfuro cadmico è perfettamente insolubile
- **Nell'acqua fredda o bollente**
- **Negli acidi diluiti — e negli Alcali**
- **Nei Solfuri alcalini — nel Solfito di soda**
- **Nei Cianuro potassico**

Dicemmo già che gli acidi concentrati lo sciolgono.— Scaldato a rosso, anco non forte, in una corrente di idrogeno, si volatilizza in quantità valutabili, parte come solfuro, e parte come cadmio in vapore.

Separazione del Cadmio dagli altri Metalli

La insolubilità del solfuro cadmico, nei solfuri alcalini, permette di separarlo facilmente

Dall' Arsenico — Antimonio — Stagno			**Gruppo 1°**
Oro — Iridio — Platino — Selenio etc:			

Dal **Piombo** può separarsi mediante l'acido solforico, ovvero il cianuro potassico. — Il solfato di piombo, o il cianuro cadmico sono insolubili.

Dal **Mercurio** (soluzioni mercuriche e cadmiche), il cadmio può separarsi precipitando per riduzione il mercurio mediante il cloruro stagnoso. *(Vedi);* ovvero, aggiungendo al misto un eccesso di cianuro potassico, e dell'acido nitrico; inquantochè il cianuro di mercurio è solubilissimo, ed il cianuro cadmico che pur si discioglie nel cianuro alcalino, è reso insolubile per l'aggiunta dell'acido azotico, il quale non vale a decomporre il cianuro mercurico.

Dal **Bismuto** può separarsi il cadmio mediante l'ammoniaca, la quale precipita lo idrato bismutico, insolubile in un eccesso del reagente, ed in idrato cadmico che ben vi si scioglie. — Similmente puossi la separazione effettuare tra il cadmio ed il bismuto mediante il cianuro di potassio, avvegnachè il cianuro di bismuto non si disciolga in un eccesso del reattivo, mentre il cianuro di cadmio evvi solubilissimo.

Dal **Rame** può separarsi il cadmio mediante il carbonato ammonico, il quale precipita e agevolmente ridiscioglie il composto rameico, mentre non agisce sul carbonato di cadmio.

Ovvero può separarsi mediante il cianuro potassico aggiunto nella soluzione complessa, fintantochè il precipitato dei misti cianuri sia ridisciolto. — Che se il liquido fosse azzurro per sali ammoniacali, o ammoniaca libera, basterà che il cianuro sia aggiunto in tanto quanto occorre al discoloramento del liquido. Nella soluzione così preparata, il solfido idrico in corrente precipita il solfuro cadmico perfettamente.

E quanto al rame rimasto in soluzione otterrassi:

1° - Eliminando per ebollizione il solfidro idrico;

2° - Aggiungendo una nuova quantità di cianuro;

3° - Aggiungendo ancora acido cloroidrico con qualche poco d'acido azotico, fintantochè tutto l'acido cianoidrico sia eliminato o distrutto.

4° - Finalmente, precipitando il rame con la potassa.

Dallo **Zinco** si separa completamente il cadmio trattandone la soluzione di azotato o cloruro mediante l'acido tartarico in prima, e quindi aggiungendo una soluzione di potassa caustica, quanta occorra a rendere il liquido misto alcalino. — Diluendo con acqua, e facendo poscia bollire per qualche tempo la soluzione, tutto l'ossido di zinco resta disciolto, mentre l'ossido di cadmio a rigore di valutazione quantitativa si separa.

Nelle soluzioni acide di zinco e di cadmio la corrente dell'idrogeno solforato determina la precipitazione del solfuro di cadmio, mentre lo zinco permane disciolto.— Se non che, può precipitarsi insieme alcun poco di zinco col cadmio, e per converso, alcun poco di cadmio rimanere disciolto per l'acidità della soluzione. — Per separarli completamente con questo mezzo, conviene aggiungere al liquido chiaro un grande eccesso di soluzione solfidrica; e d'altra parte conviene ridisciogliere il solfuro alcun poco zincifero, e dalla soluzione novellamente precipitare il solfuro cadmico.

RADICALE PALLADIO

PALLADIO. — **L'Atomo** = **106,5**

Trovasi nativo nel minerale platinifero, e nella sabbia aurifera del Brasile. — Somiglia al platino perfettamente, ma è di esso men grave, e più facilmente fusibile. — Alla fiamma del cannello ossidrogenico brucia scintillando; sulla calce si vaporizza.

L'Acido cloroidrico non lo discioglie.
L'Acido solforico concentrato e bollente, alcun poco.
L'Acido azotico lentamente, ma bene lo scioglie.
L'Acqua regia lo scioglie perfettamente.

e la resultante soluzione contiene un miscuglio di cloruro palladico, e d'azotato. — Fuso con bisolfato potassico, o con nitro, o con alcali, convertesi in ossido.

Tutti i composti palladici lasciano per forte riscaldamento il palladio allo stato metallico. — Il palladio è tetratomico, e sotto tal punto di vista appartiene alla classe del cromo, del ferro etc.

Composti Palladici

Il Protossido di palladio. . .	= Pd^2O	(L'Idrato = Pd HO)
Il Deutossido — Biossido . .	= Pd O	(non isolato)
Il Solfuro palladico	= Pd S	(bruno — o nero)
Il Cianuro palladico	= $Pd\,Cy^2$	(bianco etc.)
Il Cloruro palladio-ammonico .	= $Pd\,Cl^2\,Az\,H^3$	(rossigno)

L' Ossido palladico più importante è il protossido, o ossido palladioso, polvere nerastra che si ottiene decomponendo per moderata ignizione lo azotato palladico — Lo Idrato = (Pd OH) si precipita dalle soluzioni palladiche mediante il carbonato di potassa — il riscaldamento lo converte in ossido, e se duri più a lungo in palladio metallico.

Come reagente adoprasi il cloruro doppio di palladio, e di sodio di cui *(Vedi a pag: 474)*.

Soluzioni palladiche e Reagenti

Le soluzioni palladiche sono in generale di color rosso bruno — diluite assai, divengono gialle.

Lo azotato palladico, pur contenendo un lieve eccesso d' acido, è precipitato in sale basico bruno, per l'aggiunta dell' acqua.

Il *Solfido idrico* precipita le soluzioni palladiche acidule o neutre, in nero di solfuro. — Similmente opera il solfidràto ammonico.

Il Solfuro palladico è insolubile {
Nel Solfidrato ammonico
Nell'Acido cloroidrico bollente
È quasi affatto nell'Acido azotico bollente

Sciogliesi benissimo nell' acqua regia, producendo un cloruro nelle soluzioni di cloruro palladico;

La *Potassa* precipita un sale basico giallastro.

Il *Carbonato potassico*, lo Idrato = Pd O H; il quale è solubile in un eccesso del precipitante, e può novellamente separarsi per la ebollizione del misto.

L'*Ammoniaca* ed il *Carbonato ammonico*, non precipitano lo azotato palladico, ma se vengano aggiunti in eccesso, ne discolorano la soluzione. Peraltro, questi reagenti precipitano le soluzioni del cloruro palladico, in cloruro doppio di palladio e ammoniaca = (Pd Cl, Az H^3) di color rosso giallastro, polverulento, e solubile in un eccesso dell' ammoniaca o del carbonato. — L'acido cloroidrico riprecipita il sale doppio di tal soluzione.

Il *Cloruro d'ammonio* non precipita i sali palladici, diversissimi in questo dai corrispondenti sali platinici.

Il *Cloruro stagnoso* se il liquido non contenga acido cloroidrico libero, precipita in nero i sali palladici; ma se le soluzioni sieno acide, avrassi dapprima un liquido rosso, quindi bruno e finalmente verde, che per l'aggiunta dell' acqua torna ad essere rosso bruno.

Il *Cianuro di mercurio* precipita in bianco giallastro di cianuro di palladio gelatinoso, le soluzioni di questo metallo, ed il precipitato fassi bianco pol riposo, ed è solubile nel cianuro di potassio, nell'ammoniaca, e nel- l'acido cloroidrico largamente adoprato.

Tra i corpi riduttori scompongono i sali palladici:

Gli Acidi fosforoso — Solforoso — Azotoso
L' Acido formico — L'Alcool — Lo Zinco ed il Ferro

Il *Solfato ferroso* precipita ripristinato il palladio che si depone sulle pareti del recipiente.

Ma tra i reagenti del palladio, primeggiano lo *Joduro potassico, l'Acido jodoidrico* e gli *Joduri solubili*, i quali nelle soluzioni comecchè diluite del palladio (e reciprocamente) determinano la precipitazione di un joduro nero palladico, alcun poco solubile in un eccesso di joduro potassico. — Tale reazione è sensibilissima e caratteristica. Un tale precipitato può lavarsi con acqua calda a + 50 gradi, e puossi quindi asciugare a + 60 gradi.

P: 100 di **Joduro palladico sono** = P: 70,42 **Jodio**
P: 100 di **Palladio metallico sono** = P: 238,14 **Jodio**

(Vedi per la preparazione del reagente opportuno a *pag: 474).*

Bada, che se la soluzione contenga dell' alcool, ed anco del platino o dell' oro, il reagente cianurico potrebbe produrre un qualche precipitato, che nell'assenza del palladio, pur si potrebbe con quello confondere.

Separazione e Valutazione del Palladio

Il palladio è valutato sempre allo stato metallico.

Dalle sue soluzioni neutralizzate (o quasi) col carbonato di soda, viene precipitato in condizione di cianuro che descrivemmo, il quale per ignizione lascia il palladio metallico.

Da quasi tutti gli altri metalli puossi il palladio separare mediante il cianuro di mercurio, non ostando allo effetto nè la presenza dell' oro, e non quella del platino.

Il *Cloruro potassico* nelle soluzioni concentratissime dei sali palladici determina la precipitazione di un cloruro doppio di potassio e palladio in forma di aghi di color giallo d' oro, insolubili nell' alcool anidro, ma facilmente solubili nell'acqua che coloriscono in rosso-cupo.

Non puossi dal platino separare il palladio fondandosi sopra la sua solubilità nell'acido azotico, inquantochè, la lega di questi due metalli, comecchè contenente minime proporzioni di platino, è solubile nell'acido azotico completamente. Tale separazione può effettuarsi fondendo la lega con del bisolfato di potassio, pel quale il palladio è convertito in solfato solubile, mentre il platino resta non alterato.

Il sopraccitato procedimento di separazione mediante il cianuro di mercurio, non vale a separare il palladio dal rame. — Fa d' uopo precipitare come solfuri i due metalli disciolti, ed i misti solfuri tuttavia umidi arrostire a libera corrente d'aria, fintantochè dura a prodursi dell' anidride solforica. — Il residuo è di solfati basici, i quali disciolti nell'acido cloroidrico, saran mescolati con del cloruro di potassio, ed il misto evaporato a secchezza. Il residuo nero consta di

Cloruro di Potassio }
Cloruro di Rame e di Potassio } Solubili in Alcool

Cloruro palladio-potassico — Insolubile in Alcool

Ciò che l' alcool della densità di 0,833 lascia indisciolto, si asciuga, si pesa, e se ne calcola il contenuto palladio.

Un carattere differenziale tra il platino ed il palladio allo stato metallico può aversi dallo effetto che lo jodio vi esercita. — Per esempio, evaporando una goccia di soluzione alcoolica dello jodio sopra una lamina di platino o di palladio a confronto, vedrassi che per la spontanea evaporazione la lamina del palladio apparirà macchiata in nero (la macchia si dissipa pel calore); — mentre il platino serbasi inalterato.

Gli altri corpi appartenenti a questo gruppo sono:

Il Rodio — Il Rutenio — e L' Osmio

ma di questi corpi ben rari non ci occorre trattare particolarmente. *(Vedi quello che di alcuno di essi dicemmo trattando dell'analisi del Minerale di platino, pag: 898).*

Gruppo 2°

Comprende i Metalli non precipitabili dal Solfido idrico — e precipitabili completamente dal Solfuro di ammonio, in soluzioni acide.

Questo gruppo è suscettibile di due suddivisioni cioè di metalli che dal solfuro d'ammonio, sono

A - Precipitabili in Solfuri	**Nickel**	— **Cobalto**	— **Manganese**
	Zinco	— **Ferro**	— **Urano**
B - Precipitabili in Idrati	**Alluminio**	— **Glucinio**	— **Zirconio**
	Erbio	— **Terbio**	— **Cerio**
	Lantano	— **Niobio**	— **Cromo**

Suddivisione A

Generalità

I solfuri di questi metalli sono insolubili nell' acqua, ma più o meno solubili negli acidi inorganici, ed è perciò che essi non ponno venir precipitati dall' idrogeno solforato nelle soluzioni contenenti alcun poco d'acido libero— e nelle soluzioni affatto neutre, la loro precipitazione è

incompletissima, avvegnachè l' acido col quale è unito il metallo, se è un acido inorganico, appena è posto in libertà scioglie novellamente il solfuro.

Dalle soluzioni alcaline (se l' ossido si scioglie negli alcali) siffatti metalli sono completamente precipitati dall' idrogeno solforato.

Come accennammo, sono poi completamente precipitati in solfuri, sia pure acida o neutra la lor soluzione.

I metalli di questo gruppo sciolgonsi tutti negli acidi inorganici diluiti, e generalmente con svolgimento di idrogeno *(Ferro, Zinco, etc.)*. — I loro solfuri sono decomposti, come avvertimmo, dagli acidi con svolgimento di solfido idrico. — Peraltro, i solfuri di nickel e di cobalto sono difficilmente scomposti dall' acido acetico o dall' acido cloroidrico diluito: anzi, l' acido acetico non scioglie punto il solfuro di zinco, e per converso scioglie prontamente quello di manganese.

Eccettuato lo zinco, tutti i metalli di questa classe possono costituirsi in *protosali*, od in *sesquisali;* tra questi, quelli segnatamente di manganese, di cobalto, o di nickel, sono tanto instabili che si convertono in protosali per semplice ebollizione. — Ancora è da notare che i protosali di questa classe non sono precipitabili dall' ammoniaca, se la lor soluzione contenga del cloruro d'ammonio, formandosi in tale condizione un doppio sale d'ammonio e del metallo, non più decomponibile dall'ammoniaca.

L' ammoniaca precipita peraltro completamente i lor sesquisali, anco ad onta della presenza del cloruro di ammonio. — Ma nè l' ammoniaca nè gli alcali caustici nè i carbonati alcalini scompongono più questi sesquisali, se la lor soluzione contenga dell' acido tartarico, e in generale degli acidi organici fissi (ed anco altre materie organiche neutre).

Gli acidi organici preaccennati non impediscono per altro la loro completa precipitazione mediante il solfuro d'ammonio. — Ma questo reagente non basta altrimenti a precipitare le soluzioni dei cianuri doppi di questi metalli.

Ancora vuolsi osservare, che le soluzioni neutre dei

sesquisali di questo gruppo, sono per digestione a freddo completamente

Precipitabili { Dal Carbonato di bario
Dal Carbonato di calcio
Dal Benzoato — e dal Succinato d'ammonio

e dallo *Acetato di sodio* alla temperatura della ebollizione. — Non sono punto scomposti o precipitabili in siffatte condizioni i protosali corrispondenti. — Per es:, è precipitabilissimo il solfato ferrico, non punto precipitabile il solfato ferroso. — Queste proprietà sono grandemente utilizzate nei procedimenti analitici di cui dirassi. — *(Vedi per le proprietà della suddivisione B ad Alluminio).*

RADICALE NICKEL

NICKEL. — **Simbolo** Ni — **Diatomico** — **L'atomo** = 59.

Trovasi in natura consociato al bismuto, al rame, allo arsenico, e più spesso come solfuro, arseniuro ed arseniato. — Talvolta esiste nel ferro meteorico accompagnato dal cobalto, in piccolissima quantità.

Bianco, duro, malleabile, magnetico, inalterabile all'aria umida, ma facilmente ossidabile per riscaldamento. Scompone l'acqua con svolgimento d'idrogeno ad alta temperatura. — Difficilmente fusibile, ma volatile così che si trova raccolto in globuletti metallici sui coperchi dei crogiuoli in cui si sottopone all'azione del fuoco.

Pesa specificamente 8,6 — Difficilmente fusibile.

Composti principali del Nickel

Protossido = Ni O — **L'Idrato** = Ni $\left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right.$

Sesquiossido = Ni^2O^3 — **Il Cloruro** = $Ni\,Cl^2$

e similmente, il bromuro, lo joduro etc: — Le formule del solfato e degli altri sali nickelici corrispondono a quelle del ferro e del manganese (sali ferrosi e manganosi) e a quelli della serie magnesica.

Sali nickelici e reagenti

Protossido di Nickel = Ni O

Esperienze varie

È polvere nera che ottiensi residuale dalla calcinazione dello idrato, dello azotato o del carbonato di nickel. — Quest' ossido si scioglie bene negli acidi, ingenerando i Sali nikelici, i quali posseggono colore verde se contengono acqua di cristallizzazione, e sono gialli se anidri perfettamente. Le loro soluzioni arrossano la carta di laccamuffa, e presentano le seguenti caratteristiche sotto la influenza dei reagenti.

Lo studioso può prepararsi una soluzione salina di nickel sciogliendo il metallo del commercio (1) nell'acido azotico che ben lo salifica. Ancora disciolgono il nickel, ma più difficilmente assai l' acido cloroidrico e l'acido solforico diluiti, mediante i quali havvi svolgimento di idrogeno.

Data la soluzione azotica del nickelio, eliminerassi per evaporazione lo eccesso dell'acido, e quindi verrà diluita convenientemente con l' acqua stillata.

Le *Potassa caustica* precipita le soluzioni nickeliche in verde chiaro di Idrato d' ossido di nickel = Ni OH, ÓH insolubile in un eccesso dell'alcali, solubile facilmente negli acidi cloroidrico, azotico, solforico; — inalterabile all'aria, solubile nel carbonato d'ammoniaca, e nell'ammoniaca stessa in un liquido azzurro verdastro. — Da cosiffatte soluzioni ammoniacali, lo idrato nickelico è di bel nuovo precipitato mediante l'aggiunta della potassa o della soda.

L'*Ammoniaca* non precipita i sali nickelici se la loro soluzione contenga del cloruro d' ammonio, o sali ammonici, ovvero se sia acida così che per l'aggiunta dell'ammoniaca possano infatti dei sali ammonici costituirsi. — Come dicemmo, la potassa o la soda dai liquidi ammonici nickelici precipitano lo idrato completamente.

(1) Il Nickel del commercio suole essere molto impuro. — Infatti alcuni saggi dierono per 100 parti:

Nickel	P: 56,25	54,60	73,30
Cobalto	» 0,00	0,00	22,10
Rame	» 27,50	30,10	0,00
Ferro-arseniuro . . .	» tracce	tracce	tracce
Resid: siliceo . . .	» 3,70	4.00	0,50

I *Carbonati alcalini* precipitano le soluzioni di nickel in un carbonato basico di color verde chiaro, solubile in azzurro nel carbonato di ammonio.

Il *Cianuro di potassio* precipita il cianuro di nickel in verde-giallastro (Ni Cy^2), il quale sciogliesi facilmente in un eccesso della soluzione cianurica, in virtù della formazione di un doppio cianuro solubilissimo. Il liquido ha color giallo-bruno, e da esso gli acidi solforico o cloroidrico decomponendo il sale doppio, precipitano novellamente il cianuro di nickel. — Se le soluzioni sono diluitissime la precipitazione si compie con lentezza. Il cianuro separato, con molta difficoltà si scioglie negli acidi a freddo, ma facilmente alla temperatura della ebollizione.

Precipitano inoltre le soluzioni nickeliche; il *Prussiato giallo* in bianco verdastro, il *Ferricianuro* in giallo verdognolo di cianuri complessi che sono insolubili nell'acido cloroidrico; Il fosfato e l'arseniato sodici precipitano in bianco verdastro (Fosfato etc:).

L'*Acido ossalico* precipita grado a grado totalmente il nickel dalle sue soluzioni. — Il precipitato è un ossalato di colore verdognolo, solubile nell'ammoniaca. — Tal soluzione esposta all'aria, abbandona a poco a poco l'ossalato nickelico completamente.

A differenza delle soluzioni cobaltiche, quelle nickeliche non sono punto precipitate dallo *Azotito di potassio*, comunque sieno concentrate, e comunque aggiuugasi al misto dell'acido acetico. *(Vedi a confronto le soluzioni del Cobalto).*

Il *Solfido idrico* non determina precipitazione nelle soluzioni nickeliche, se sieno acide, ovvero se sieno di sali ad acido energico — Che se pure alcun poco di solfuro si separa eziandio in questo ultimo caso, il fenomeno della scomposizione è incompletissimo.

Peraltro, l'acetato di nickel, o qualsivoglia altro sale nickelico misto con acetato di sodio, ed a caldo è precipitato in solfuro nero nickelico = (Ni S) completamente per opera del solfido idrico, se peraltro l'acido acetico non troppo ecceda — e quanto al solfuro

L'Acido cloroidrico diluito difficilmente lo scioglie
L'Acido acetico similmente poco ne scioglie

L'Acido azotico } lo sciolgono facilissimamente
L'Acqua regia }

Il *Solfidrato ammonico* precipita le soluzioni nickeliche in solfuro nero (identico al precedente), ed il precipitato è solubile alcun poco in un eccesso del reattivo colorandolo in nero. — La ebollizione separa novellamente il solfuro disciolto.

L'*Acido cianoidrico* — Da qualunque sale nickelico, misto previamente con alcun poco d'acetato di sodio, ovvero dallo acetato direttamente, l'acido cianoidrico precipita in modo completo il nickel, in cianuro = ($Ni\,Cy^2$) bianco verdastro.

Al *Cannello* i composti nickelici, danno:

a - Col borace una perla, o un vetro rosso giacinto a caldo, e giallo bruno a freddo, se il nickel prevalga. — Un sale potassico (il nitro) volta allo azzurro il colore della perla.

b - Col sal di fosforo una perla rossigna, ovvero eziandio di color rosso cupo, a caldo; — gialla rossastra a freddo.

c - Riscaldando moltissimo le perle nickeliche siffattamente ottenute; — divengono limpide e scolorite, ed il nickel si ripristina magnetico, peraltro non fuso in bottone metallico.

Il Biossido di Nickel = $Ni^2\,O^4$

È instabilissimo — decomponibile pel semplice riscaldamento in ossigeno gas, ed in protossido nickelico residuale. — Trattato con acido cloroidrico convertesi in cloruro di nickel, ed havvi svolgimento di cloro. — Con gli ossiacidi svolgesi ossigeno.

Il sesquiossido nickelico si forma quando fassi passare del cloro gas in corrente:

1° - a traverso lo idrato di nickel sospeso nell'acqua;

2° - ovvero a traverso di un sale nickelico misto a carbonato baritico;

3° - ovvero a traverso una soluzione di cianuro di nickel.

Valutazione quantitativa del Nickel

Generalità

I sali del nickel sono generalmente solubili nell'acqua; e quelli insolubili, come altresì il suo ossido, sciolgonsi nell' acido cloroidrico.

Il nickel metallico, come il suo solfuro sono difficilmente solubili nell'acido precitato, ma per converso, si sciolgono facilmente nell' acido azotico, o nell'acqua regia.

Il sesquiossido è attaccato di subito dall' acido cloroidrico a caldo; svolgesi del cloro, e la soluzione resultante è di protocloruro.

Il Nickel si valuta quantitativamente:

a – Allo stato di Protossido puro $= Ni\,O$

b – Allo stato di Solfuro $= Ni\,S$

Si prestano alla precipitazione sotto forma di Idrato d' ossido nickelico tutte le sue soluzioni, come altresì i suoi sali ad acido organico, o inorganico volatile.

Alla precipitazione in solfuro si prestano senza eccezione tutti i composti nickelici in soluzione.

Del resto, tutti i sali di nickel ad acido ossigenato e facilmente volatile, danno per calcinazione l' ossido di nickel residuale

Nickel come Protossido

Esercizio

Nelle soluzioni nickeliche calde fin verso la temperatura dell'ebollizione, si aggiunge un lieve eccesso di idrato potassico o sodico sciolto, e la precipitazione compiuta, decantasi il liquido rinnovando l' acqua e la ebollizione per ben tre volte; poscia si filtra, si lava sul filtro l'ossido raccolto, si asciuga e poi si calcina.

Non fanno impedimento alla completa precipitazione del nickel l'ammoniaca libera, o i sali ammonici. — Perchè possa contarsi sopra la valutabilità dell' ossido siffattamente ottenuto, fa d'uopo non essere parchi a lavacri, per guisa che l' ossido minimamente non sia alcalino, e che la sua soluzione cloroidrica sia limpidissima.

L'ossido di nickel idrato il quale si precipita nelle condizioni summentovate, ha color verde chiaro, è quasi affatto insolubile nell'acqua, e come già dicemmo, solubile nell'ammoniaca o nel carbonato ammonico, dalle quali soluzioni è precipitato completamente dalla potassa o dalla soda, specialmente a caldo.

Per calcinazione convertesi in semplice protossido che è polvere di color verde grigio impuro, inalterabile all'aria.

L'acqua non punto ne scioglie ; — facilmente lo scioglie l'acido cloroidrico. — Scaldato a rosso con del sale ammoniaco convertesi in nickel metallico.

Composizione	*Nickel* . . .	P: 59	— 78,67	P: 100
	Ossigeno. . .	» 16	— 21,33	

L'idrogeno, o l'ossido di carbonio a rosso ripristinano dall'ossido il nickel metallico.

Nickel come Solfuro

Esercizio

La soluzione nickelica sia acidulata. — Aggiungerassi del bicarbonato d'ammoniaca in modo da neutralizzare l'acido libero, e che s'ingeneri un sale ammonico nel misto, e pur vi sia un lieve eccesso di bicarbonato di ammoniaca, e dell'acido carbonico libero.—Così preparata la soluzione, vi si fa passare in continuata corrente il solfido idrico gas. — Il Solfuro di nickel prontamente si forma, e si separa sul fondo del liquido che deve essere scolorito, o leggiermente giallognolo.

Ai lavacri del solfuro si procede per decantazione, e il prodotto raccolto poscia sopra di un filtro, si lascia su quello quasi affatto asciugare. — Finalmente, si stacca pressochè tutto dalla carta e si raccoglie in una capsula di vetro, ed incinerato il filtro dentro una spirale di filo di platino, e le ceneri resultanti unite al solfuro, trattasi con l'acqua regia concentrata, agevolando lo effetto con lieve riscaldamento, così che tutto il solfuro di nickel sia decomposto, e che lo zolfo si vegga separato del suo color giallo puro.

La soluzione del cloruro nickelico debbesi diluire, e precipitare poscia allo stato d' ossido mediante la potassa caustica come fu detto.

Talvolta preparasi la soluzione del nickel in condizione diversa, e cioè:

a - Si diluisce assai e vi si aggiunge dell'ammoniaca, non per altro così che il liquido abbia perduto del tutto l' acidità necessaria.

b - Vi si aggiunge una soluzione di cloruro d'ammonio;

c - Finalmente, si precipita mediante il solfidrato di ammonio.

Il misto si diluisce con acqua stillata tanto che il recipiente che lo contiene ne sia ripieno, si chiude, e per 24 ore si lascia in riposo. Il liquido che sovrasta al solfuro precipitato dovrà essere incoloro, o appena appena giallastro, lo che non si verifica quando la soluzione contenga dell'ammoniaca libera; o per converso non contenga bastevole quantità di solfuro ammonico. — In siffatte condizioni innormali, il liquido è colorito, e parte del solfuro di nickel v' è in soluzione. — In tale contingenza fa d' uopo aggiungere dell' acido acetico, e far bollire il miscuglio fino alla completa precipitazione.

La presenza del sale ammonico è indispensabile alla totale precipitazione del solfuro nickelico, il quale del resto può affatto precipitarsi col solfidrato d' ammonio, quando anco la soluzione non ne contenga che 1 parte sopra 800,000.

Caratteri — Il Solfuro di nickel è nero, insolubile nell' acqua, solubile alquanto nell'ammoniaca, che per poco che ne contenga, diventa bruna. — Del resto, il solfuro precipitato assorbe l' ossigeno dall' aria, grado a grado convertendosi in solfato di nickel. — Ed è perciò che nei lavacri del solfuro precipitato, fa d'uopo impiegare in sul principio una soluzione diluita di solfidrato ammonio, pur contenente del cloruro d'ammonio.

L' Acido acetico scioglie pochissimo il Solfuro di nickel.

L' Acido cloroidrico lo scioglie stentatamente.

L'Acido azotico e l' Acqua regia facilissimamente.

La calcinazione lo disidrata, in parte anco ossidandolo.

Analisi dello Arseniuro di Nickel

Esercizi quantitativi

Determinate nei sopraccennati modi le condizioni che si richieggono per la completa precipitazione del nickel, può lo studioso proporsi lo esame analitico dello arseniuro di nickel, ed altresì di alcuna lega nickelica del commercio, come l' *Argentana*, etc.

Sono composti naturali che possono fornir subbietto di analisi i seguenti, cioè:

Nickel bismutico

Nickel	40,65
Bismuto	14,11
Zolfo	38,46
Ferro	3,18
Cobalto	0,28
Rame	1,68
Piombo	1,58

Nickel solforato

Sin. *Nickel nativo, Pirite capilliforme*

Arsenico	0,11	44,01
Zolfo	34,26	18,83
Nickel	64,35	30,30
Ferro	0,25	6,00
Rame	0,02	0,01
Antimonio	0,01	0,86

Nickel antimoniale

Nickel	33,0
Ferro	1,4
Arsenico	33,0
Antimonio	27,0
Zolfo	2,8
Quarzo	2,0

Minerale di Nickel

Nickel	55,57
Rame	2,92
Ferro	0,60
Arsenico	31,97
Zolfo	7,95
Residuo insolubile	0,90

Nel nickel del commercio spesso si vede il rame giungere alla proporzione di P: 7,96 per %, con 2,9 di ferro. *(Vedi in appresso un particolare esempio di analisi).*

Analisi dell' Argentana

Maillechort dei francesi

Composizione ordinaria	*Rame*	P: 100	P: 100
	Zinco	» 60	
	Nickel	» 40	

(Vedi anco gli esempj che diemmo all'art. Rame).

La lega proposta all'analisi disciogliérassi nell'acido cloroidrico, agevolando lo effetto con qualche goccia d'acido azotico, e la dissoluzione compiuta, essendo leggermente acida (appena appena) se ne precipiterà il rame allo stato di solfocianuro, mediante il solfocianuro potassico. *(Vedi Rame).*

Filtrato il liquido e per evaporazione ridotto a scarso volume, tratterassi con un eccesso di potassa caustica, e finalmente con dell'acido cianoidrico, fintantochè il precipitato che si era formato in principio, sia ridisciolto completamente. — Il liquido ha color giallo, e contiene lo zinco ed il nickel allo stato di doppj cianuri. — Il solfuro potassico, (e non già il solfidrato ammonico) precipita il solfuro di zinco, e non quello di nickelio. Si filtra quando il precipitato siasi completamente raccolto, lo che vuole alquante ore, e nel liquido scaldato alla temperatura dell'ebollizione con dell'acqua regia a grado a grado versata, precipiterassi l'ossido di nickel mediante la potassa caustica, e l'ossido si laverà, e si calcinerà nei modi precedentemente descritti.

Un altro modo d'analisi può seguirsi, e consiste nello sciogliere la lega proposta con l'acido azotico, evaporare fino alla eliminazione dello eccesso dell'acido, diluir poscia, e precipitarne il rame mediante la corrente del solfido idrico. Nel liquido filtrato, e per evaporazione ridotto a scarso volume, la potassa caustica può precipitare l'ossido di nickel, pur ritenendo in soluzione lo zinco.

Il quale può venir separato a sua volta in solfuro mediante una soluzione di solfuro potassico; — ovvero può separarsi in carbonato mediante il carbonato di soda, dopo che il liquido venne acidulato d'acido cloroidrico.

Peraltro, l'ossido di nickel così ottenuto è misto sempre di alcuna traccia d'ossido zincico. — Questi ossidi d'altronde potrebbersi separare assai completamente, fondendoli con 3 volte il loro peso di carbonato di potassa, ed altrettanto solfo, dentro un crogiuolo di porcellana. Procederassi cautamente a questa fusione, la quale essendo completa avrà ridotto la potassa in solfuro potassico che l'acqua discioglie ed elimina, mentre i solfuri me-

tallici restano insieme residuali. — Ora, l'acido cloroidrico molto diluito col quale si trattano, scioglie il solfuro di zinco, e lascia insoluto quel di nickelio.

Arseniuro di Nickel

Esempio di analisi

Minerale di Nickel — Arseniuro etc.

Zolfo	Grammi	2,08	Cobalto	Grammi	3,28
Bismuto	»	13,28	Nickel	»	43,56
Arsenico	»	35,56	Rame	»	1,58
Ferro	»	0,09	Parti	»	99,23

L'arseniuro di nickel naturale od artificiale, come eziandio gli altri minerali contenenti nickel, cobalto, e metalli diversi si analizzano riducendoli dapprima in polvere sottilissima, ad un peso determinato della quale si aggiunge 6 volte tanto di un miscuglio composto

di Parti eguali di { Nitrato di potassa / Carbonato di sodio } Parti 6

e si fonde in un crogiuolo di platino avente le pareti tappezzate di un grosso strato di carbonato di soda. Sostenuta la fusione per qualche poco di tempo a calor rosso incipiente, si lascia poi raffreddare, e quindi si tratta con l'acqua stillata la quale scioglie lo arseniato alcalino, e lascia gli ossidi residuali insolubili. — Questi si raccoglieranno sopra di un filtro e si laveranno accuratamente.

Il liquido filtrato darà lo arsenico in *Arseniato doppio d'ammonio e magnesio*, acidulandolo d'acido cloroidrico in qualche eccesso, e quindi aggiungendovi dell'ammoniaca, e del solfato magnesico. *(Vedi Arsenico)*. Trascorse 24 ore raccoglierassi il precipitato arsenifero sopra di un filtro pesato, si laverà con dell'acqua ammoniacale, e valuterassi asciutto a + 100, o 110 gradi. *(Vedi)*.

Gli ossidi raccolti sopra il filtro verranno disciolti nell'acido cloroidrico concentrato, con l'aggiunta di alcun poco d'acido azotico, bollendo fino alla sua scomposizione. Il liquido acido si neutralizza incompletamente con del carbonato di soda, vi si aggiunge quindi dello

acetato di sodio, e si riscalda il misto facendolo bollire quanto occorre alla completa precipitazione del Ferro.

La soluzione filtrata acidulerassi con acido cloroidrico e poscia vi si farà passare una corrente di solfido idrico, pel quale il bismuto ed il rame verranno precipitati in solfuri, e per filtrazione separati. *(Vedi metodo della separazione del Bismuto dal Rame).*

Riscalderassi il liquido che diè i precitati solfuri fino alla eliminazione del solfido idrico, e si precipiteranno il *Cobalto* ed il *Nickel* mediante il carbonato di sodio.

Ovvero, si discioglieranno gli ossidi residuali di quel trattamento, mediante l'acido cloroidrico concentrato, e dalla soluzione verranno precipitati in solfuro il rame ed il bismuto, mediante una continuata corrente di solfido idrico.

Distratti per filtrazione e lavati questi solfuri, il liquido acido riscalderassi fin presso alla ebollizione, e vi si aggiungerà poco a poco del clorato potassico, pel quale il ferro passa onninamente allo stato di sale ferrico *(sesquiossido).*

Dal nickel e dal cobalto coi quali il ferro trovasi in soluzione promiscua, quest' ultimo separerassi mediante il *Succinato d'ammoniaca*, ovvero mediante il *Carbonato di barite.* — Adoperando il succinato, fa d'uopo aggiungere alla soluzione acida tanta ammoniaca che basti a voltare al rossigno la soluzione salina. A tal punto una esiguissima quantità di sesquiossido di ferro idrato si separa, e tanto basta perchè l'aggiunta del succinato di ammoniaca, determini la separazione completa del ferro in succinato insolubile, che si raccoglie, si lava, si calcina etc: *(Vedi Ferro).*

Ancora puossi determinare la separazione del ferro dal misto sopra indicato mediante il carbonato di barite, nei modi di che altrove è detto. *(Vedi Ferro).*

Dal liquido ottenuto per filtrazione del succinato, ovvero del carbonato baritico, si avranno precipitati il nickel, ed il cobalto mediante l'ammoniaca caustica aggiunta in qualche eccesso, e la ebollizione.

Se per la precipitazione del ferro adoperossi il carbonato baritico, farebbe d'uopo precipitare la barite pre-

viamente mediante l'acido solforico in quanto occorra, e successivamente precipitare insieme gli idrati di cobalto e di nickel mediante la potassa caustica.

Il primo trattamento del minerale cioè dello arseniuro nativo di nickel, può farsi pure mediante fusione con un miscuglio di carbonato di potassio e di zolfo (P: 1 del minerale con P: 3 del miscuglio alcalino). Per siffatta guisa lo arsenico convertesi in solfo-arseniato, ed i metalli in solfuri insolubili residuali. — E questi trattansi poscia con l'acido cloroidrico e qualche poco di acido azotico, fintantochè se ne compia la soluzione. — Il successivo procedimento si conduce come dicemmo.

Nickel e Cobalto

Esercizio

a - La separazione del nickel dal cobalto nel misto di entrambi gli idrati ottenuti per precipitazione, come esponemmo, può conseguirsi nel modo seguente. Si irrora d'acido cianoidrico diluito il misto degli idrati, poi vi si aggiunge della soluzione di idrato potassico per modo che si formi del cianuro di potassio, il quale specialmente a caldo scioglie completamente come cianuri i metalli sopra citati. Laonde il misto fassi bollire e ridotto limpido, ed essendo tuttavia caldo vi si aggiunge dell'ossido di mercurio recentemente precipitato.— Per lo che, il solo doppio cianuro di potassio e di nickel viene decomposto, ed il nickel spostato dal mercurio e sostituito da esso, si precipita allo stato di ossido o di cianuro, che laverassi, ed a contatto dell'aria darà valutabile per calcinazione l'ossido puro di nickel.

La proposta separazione (non tanto facile) del nickel dal cobalto puossi eziandio conseguire siccome segue:

b - La soluzione acida dei due ossidi verrà concentrata quanto è possibile, e neutralizzata con della potassa caustica. Al misto aggiungerassi alcun poco di soluzione satura di *Azotito di potassio*, e quindi dell'acido acetico

in lieve eccesso, e abbandonerassi il misto al riposo per 24 ore. Si trova allora precipitato un doppio azotito di cobalto e di potassio, (giallo) che per filtrazione si separa, e vuolsi lavare con una soluzione di cloruro di potassio, per sciogherlo quindi nell'acido cloroidrico, e precipitarne finalmente con la potassa caustica il cobalto allo stato d' ossido.

Il liquido filtrato fornisce a sua volta mediante la potassa caustica, l' ossido nickelico insolubile e valutabile come dicemmo.

Abbiamo precedentemente accennato alla difficoltà che presenta la completa separazione del cobalto dal nickel, ed è a ragione che insistiamo sopra questo argomento. Debbesi a Rose il metodo migliore che succintamente esponiamo.

c - Sciolti i metalli, (ossidi o solfuri) nell'acido cloroidrico concentrato, debbesi diluire largamente con acqua la soluzione, e farvi passare a traverso per varie ore operando a freddo, una corrente di cloro tanto che il liquido ne sia soprassaturato.

Il Cloruro di cobalto convertesi in Sesquicloruro;

Il Cloruro di nickel non muta di condizione.

Aggiungerassi al liquido clorifero un eccesso di carbonato di barite preparato artificialmente, ed il miscuglio si lascierà per varie ore a contatto, di tempo in tempo fortemente agitando. Quindi si filtra, ed il precipitato si lava con acqua fredda, si discioglie con acido cloroidrico, si libera dalla contenuta barite mediante alcun poco di acido solforico, si fa bollire; e quindi se ne precipita il cobalto mediante la potassa.

Dal liquido verdognolo (nickelifero) si separa pur la barite che vi è contenuta mediante l'acido solforico, e novellamente filtrato, se ne ottiene l' ossido nickelico per precipitazione mediante la potassa, come più volte dicemmo.

RADICALE COBALTO — E COBALTIFERI

COBALTO. — **L' Atomo = 59 — Simb: Co.**

Diamo in appresso alcuni esempj dei minerali di questo metallo. — Esiste in natura consociato in vari modi allo arsenico, allo stato d'ossido, in combinazione promiscua col bismuto pur con lo arsenico sempre, e col ferro, e col manganese, allo stato di solfarseniuro etc. Allo stato metallico il cobalto ha color grigio, e splendente come l'acciajo; è quasi non duttile, fusibile a + 130 gradi pirometrici — è inalterabile all'aria asciutta, solubile come il ferro o lo zinco negli acidi solforico, o cloroidrico diluiti. — Projettato polverulento nel gas cloro, vi arde convertendosi in cloruro = $CoCl^2$

Il cobalto puro ottiensi per calcinazione dal suo ossalato in vasi chiusi. — Principali composti sono i seguenti, cioè:

Il Cloruro di cobalto	$= Co\,Cl^2$	**Il Solfuro - (Protosolfuro)**	$= Co\,S$
Il Protossido . .	$= Co\,O$	**Il Sesquisolfuro**. . .	$= Co^2S^3$
Il Sesquiossido .	$= Co^2O^3$	**Il Bisolfuro - Persolfuro**	$= Co\,S^3$

Il cobalto valutasi quantitativamente allo stato metallico, ed in conseguenza la descrizione delle proprietà dell'ossido o del solfuro, offre una secondaria importanza.

Il Protossido di cobalto = Co O si ottiene per moderato riscaldamento del carbonato cobaltico fuor dello accesso dell'aria.

Il suo **Idrato** = Co OH, OH, ha color rosso roseo. — Entrambi, l'ossido e lo idrato, rapidamente si sciolgono negli acidi, ingenerando i sali cobaltici i quali generalmente corrispondono al protossido summentovato. — I sali a sesquiossido, ovvero corrispondenti ad essi sono di poco stabile costituzione.

I sali cobaltosi sciolgonsi in rosso nell'acqua, o cristallizzano in rosso se contengono acqua di cristallizzazione. — Per converso sono azzurri se anidri, ovvero se le lor soluzioni sieno concentratissime ed in presenza di un acido libero.

Soluzioni cobaltiche e Reagenti

Esperienze varie

La *Potassa* precipita tutti i sali cobaltici in un composto azzurro di sali basici i quali se l'aria non abbia accesso, gradatamente convertonsi in idrato roseo = $Co H^2 O^2$. — Siffatta trasformazione è agevolata assai dal riscaldamento. — Ma lo idrato che in tal guisa si forma ritiene della potassa ostinatamente.

Se l'aria liberamente acceda, il precipitato assume a poco a poco il colore verde oliva, in virtù della formazione di un ossido di cobalto intermedio.

Siffatti precipitati d'ossido cobaltico sono insolubili negli alcali precipitanti, ma se sieno lavati perfettamente, divengono solubili nel *Carbonato ammonico*, e la soluzione ha colore rosso violetto intenso, ed in essa l'aggiunta di una successiva quantità di potassa o di soda provoca novellamente la formazione di un precipitato azzurro, pur rimanendo violetto il liquido in cui tal precipitato si forma.

I *Carbonati alcalini* precipitano le soluzioni cobaltiche in carbonato basico di color roseo pallido, solubile prontamente in rosso nel carbonato d'ammonio, e molto stentatamente solubile nei carbonati di potassio e di sodio.

L'*Ammoniaca* si comporta coi sali cobaltici in modo non guari diverso dalla potassa, cioè ne precipita un sale basico azzurro, con questa differenza peraltro che un eccesso dell'ammoniaca ridiscioglie il composto precipitato.— Ora è da osservare, che se le soluzioni cobaltiche contengano dell'acido libero così che possa formarsi un sale ammonico; — o se questo già vi si trovi, l'ammoniaca non produce precipitato qualsiasi, ma provoca soltanto una colorazione in rosso bruno del liquido, nel quale poi non vale la potassa a determinare alcuna precipitazione.

Il *Cianuro di potassio*, determina in tutti i sali cobaltici (e se si operi sullo acetato di cobalto anco l'acido cianoidrico basta allo effetto), un precipitato di cianuro di cobalto di color rosso bruno = $(Co Cy^2)$, solubile nel cianuro potassico, nell'ammoniaca, nel cloruro d'ammonio, ed insolubile nell'acqua, o negli acidi diluiti.

Havvi un *Sesquicianuro di Cobalto e potassio* $=(Co^2Cy^6K^3)$ il quale non è decomposto dagli acidi diluiti, e conseguentemente non è da essi precipitato. — Ora, se una soluzione di cobalto contenga dell' acido libero, e se vi si aggiunga del cianuro di potassio, così che per la sua scomposizione producasi dell' acido cianoidrico libero, l' aggiunta dell' acido solforico o cloroidrico a cosiffatta soluzione, non provoca precipitato alcuno.

Per converso, se nella soluzione così preparata, pur fosse stato del nickel comecchè in piccola quantità, l'aggiunta preaccennata dell'acido cloroidrico, provocherebbe sicuramente la formazione di un precipitato verdastro di cianuro nickelico.

Dalle reciproche proporzioni del cobalto e del nickel, dipende peraltro che il precipitato consista dei cianuri misti di entrambi i metalli, senza residuo cobaltico nel liquido. — E poichè dicemmo che il cobalto punto non è precipitato dall' acido cloroidrico, nei liquidi già acidi a cui si aggiunse del cianuro potassico, la formazione di un qualsivoglia precipitato nelle condizioni accennate, è indizio della simultanea presenza del nickel.

Procederassi allo esperimento nel modo seguente. — La soluzione sia scevra di manganese o di ferro, e sia leggermente acidulata d' acido cloroidrico ; poi vi si aggiunga un eccesso di cianuro potassico, ed il misto si scaldi fino alla ebollizione. — Ora, se un qualche precipitato si forma per l' aggiunta di un poco d' acido solforico o cloroidrico, segno è questo che havvi del nickel.

Ancora questo può constatarsi cioè, che una soluzione contenente del sesquicianuro di potassio e cobalto, non si altera punto nella sua limpidezza quando vi si aggiunga della potassa, e quindi si soprassaturi a freddo col cloro in corrente gassosa. — Se per converso il liquido contenesse alcuna traccia di nickel, colorirebbesi in nero (caratteristico).

Il *Ferrocianuro di potassio* precipita i sali cobaltici in verde di Ferrocianuro $=(Fe\,Cy^6)\,Co^2$. Siffatto composto si disidrata per riscaldamento, ed assume color verde cupo.

Il *Ferricianuro di potassio* precipita i sali cobaltici in rosso-bruno. — Entrambi questi cianuri sono insolu-

bili nell' acido cloroidrico; alquanto solubili nell'ammoniaca.

L' *Acido ossalico* determina lentamente la precipitazione di un ossalato cobaltico nelle soluzioni saline neutre di questo metallo.

Il prodotto si scioglie nell'ammoniaca, e si separa o si riproduce ma più lentamente assai che non l' ossalato nickelico, quando si espone all' aria.

La separazione del cobalto mediante l' acido ossalico, con lo andare del tempo è tanto completa che il liquido si discolora del tutto, e non contiene più traccia alcuna del metallo.

Le soluzioni cobaltiche si rassomigliano in questo perfettamente alle soluzioni nickeliche,

Il *Carbonato di barite polverulento* separa col tempo completamente il cobalto dalla sua soluzione solfatica; non così dalla soluzione del cloruro, a meno che non si faccia il misto bollire per qualche tempo.

Il *Solfido idrico* non precipita le soluzioni saline del cobalto ad acidi energici, ed in presenza d' acidi liberi. Nelle soluzioni ad acidi di poca energia il solfido può determinare la formazione di un poco di solfuro nero di cobalto; — il quale pure si forma col tempo anco nelle soluzioni affatto neutre tuttoche ad acidi forti. — Gli acidi liberi pertanto fanno impedimento alla precipitaziono di questo solfuro, sieno essi inorganici o organici. — Dallo acetato di cobalto perfettamente neutro puossi ottenere precipitato il solfuro, ma affatto incompletamente. La presenza dell' acido acetico nuoce in tutto allo effetto.

Il *Solfuro d'ammonio*, o il *Solfidrato ammonico* (ovvero ancora il solfido idrico nelle soluzioni alcaline) precipita in nero di solfuro idrato di cobalto le sue soluzioni:

Il Solfuro cobaltico è insolubile nel	Solfidrato d'ammonio —	Nella Potassa
	Acido cloroid: diluito —	Nei carbonati alcalini
	Acido solforico diluito —	e nell'Acido acetico

Peraltro, siffatta insolubilità del solfuro è successiva alla sua formazione, inquantochè già vedemmo che la presenza degli acidi fa impedimento alla sua precipita-

zione, la quale del resto è favorita grandemente dalla presenza del cloroidrato d' ammonio. — Il solfuro di cobalto è immantinente disciolto dall' acqua regia.

Quando si aggiunge alla soluzione di un sale di cobalto acidulata con acido azotico o acetico, dello *Azotito di potassio* in un qualche eccesso, ed il miscuglio si abbandona ad una moderata temperatura, tutto il cobalto è precipitato in un composto cristallino di color giallo che riguardossi come un *Azotito doppio cobaltoso-potassico.* La reazione è sollecita nei liquidi concentrati, ma vuole un certo tempo se le soluzioni sieno diluite.

Il precipitato ottenuto, cui si attribuisce la formula empirica $= 2(Az^2O^3, Co\,O, K^2O) + H^2O$ è cristallizzato in prismi microscopici a quattro pani, terminati a piramide. L' acqua fredda quasi non lo discioglie, l' acqua bollente par che lo decomponga. Nè l' alcool nè l' etere lo disciolgono, e neppure le soluzioni dei sali potassici: laonde conviene lavarlo dapprima con una soluzione di acetato potassico, e quindi con l' alcool.

Siffatta reazione prodotta dallo azotito nei sali cobaltici acidulati è molto bella, e vale non solo a differenziare, ma altresì a separare il cobalto dal nickel.

Le sostanze organiche non volatili, in generale, e segnatamente l' acido tartarico fanno impedimento alla precipitazione dell' ossido di cobalto mediante gli alcali, ma non già mediante il solfuro d'ammonio.

Al *Cannello* tutti i sali cobaltici scaldati nello interno della fiamma sul carbone, e col carbonato di soda, danno per residuo una polvere metallica attratta dalla calamita.

Col *Borace* vuoi nella fiamma esterna od interna, i composti cobaltiferi danno una perla di color cupo azzurro molto caratteristica, e così decisiva, che la presenza di estranei metalli punto non vi fa impedimento.

Valutazione quantitativa del Cobalto

Generalità — ed Esercizi

La forma più opportuna ad un' esatta valutazione del cobalto, è lo stato metallico. — Si prestano a questo modo di analisi tutti i sali di cobalto che possono essere im-

mediatamente ridotti dall' idrogeno, e cioè il cloruro, lo azotato, il carbonato etc.

Ancora può valutarsi questo metallo in solfato cobaltoso, ovvero in ossido salino cobaltico, e finalmente in azotito di cobalto e di potassa, come accennammo.

Ben si precipita in ossido idrato dalle sue soluzioni il cobalto, e lo idrato si riduce in protossido residuale, ma questo modo non conduce ad esatti resultamenti, inquantochè, l' ossido ostinatamente ritenga parte dell' acido, e parte dell' alcali precipitante. — Ancora osservossi che il residuo assorbe dell' ossigeno mentre che dura la sua calcinazione, e quindi tanto meno può il suo peso fornire il dato analitico del cobalto.

Il più sicuro modo, specialmente se la soluzione contenga dei sali ammoniacali, è quello di precipitarlo mediante il solfuro d' ammonio. Il solfuro cobaltico in tal guisa ottenuto, debbesi lavare con acqua contenente alcun poco del solfuro ammonico, per prevenire la parziale conversione del solfuro in solfato per influenza dell' ossigeno.

Il solfuro di cobalto non può valutarsi; e fa d' uopo trattarlo, come il solfuro di nickel *(Vedi)* cioè scomporlo con l' acqua regia, e precipitarne l'ossido con la potassa caustica, e l'ossido ripristinare in una corrente di idrogeno.

1° - Cobalto metallico

Esercizio

Il { Protocloruro / Nitrato di cobalto / Carbonato di cobalto } in Cobalto metallico

Se la soluzione sia di azotato o di cloruro potrassi evaporare a secchezza, ed il residuo scomporre dentro un crogiuolo di platino anticipatamente pesato, e munito di un coperchio forato, pel quale fassi arrivare una lenta corrente di idrogeno asciutto e puro, spingendo a grado a grado il riscaldamento fino a calor rosso intenso. Si pesa dopo il raffreddamento operato nella corrente istessa dell' idrogeno, e si rinnova nella stessa maniera la calcinazione, per esser sicuri che la riduzione è completa. *(Vedi per lo apparecchio a pag. 978).*

Avvertenza. — La soluzione precitata del cloruro o dello azotato cobaltico deve essere scevra affatto d'acido solforico, e tanto più di solfati.

Il Cobalto metallico così ottenuto è in polvere di color nero grigiastro; è magnetico, ed anco è piroforico quando la sua ripristinazione effettuossi a troppo moderata temperatura.

2° - Cobalto come Ossido salino

Calcinando a rosso non in corrente di idrogeno lo azotato cobaltico, il metallo si residua nell'ossido salino $= (Co^3 O^4 ?)$ il quale ha una composizione costante, analoga a quella dell'ossido di ferro magnetico. — È nero, polverulento, insolubile nell'acqua, e riducibile in cobalto metallico, quando si calcina con del sale ammoniaco.

Composizione	*Cobalto*	— 177	— 73,44	100
	Ossigeno	— 64	— 26,56	

La calcinazione di questo prodotto non deve essere spinta troppo oltre, avvegnachè tenda a passare per un grado di ossidazione minore, e anco ridursi in protossido.

3° - Cobalto come Solfato

Tutti i composti di cobalto possono essere ridotti in solfato, inquantochè le soluzioni di questo metallo ad acidi volatili sono scomposte dall'acido solforico con eliminazione dell'acido preesistente. — Pertanto, o la soluzione è già di solfato cobaltico, o si riduce in tale stato mediante l'aggiunta di qualche poco d'acido solforico, — poi si evapora direttamente riducendo da ultimo il prodotto in una capsuletta di platino, e gradatamente scaldando a temperatura crescente, fintantochè più non si svolgano vapori acidi, e che il peso del crogiuolo sia ridotto costante.

Constatato il peso definitivo, si tratta il sale residuo con l'acqua calda la quale scioglie completamente il solfato cobaltico, se il riscaldamento non venne spinto severchiamente.

Il solfato di cabalto cristallizzato contiene 7 molecole d'acqua, ed è in forma di prismi rossi, efflorescenti;

insolubile nell' alcool, solubile in p: 24 d' acqua fredda. — Esiste anco in natura, ed è il *Rodalosio* dei mineralogisti.

P: 100 *di Solfato cobaltico sono* = P: 48,39 *d'Ossido.*

4° - Cobalto come Azotito di cobalto e potassio

Sotto questa forma valutasi preferibilmente il cobalto quando si tratta di separarlo da varj altri metalli. *(Vedi quello che già dicemmo)*.

Per questo modo di precipitazione, le soluzioni cobaltiche debbono essere non così diluite che 300 parti di liquido si presumano contenere almeno 1 parte di ossido di cobalto: — tale essendo la soluzione, vi si aggiunge:

a - Una soluzione concentrata di Azotito di potassio.

b - Dell'Acido acetico in qualche eccesso.

Il misto si lascia per 24 ore a se stesso in un ambiente caldo, e dopo quel tempo si raccoglie il precipitato salino giallo etc: sopra un filtro pesato, ed ivi si lava mediante una soluzione acquosa di acetato neutro di potassio a 10 per % di sale. I residui di tale lavacro si eliminano dal precipitato mediante l'alcool a 80 centes:, e finalmente si asciuga a + 100 gradi, e si pesa.

Composizione



$$Co^2O^3,\ 2(Az^2O^3,\ Co\,O,\ K\,O^2) + H^2O \quad (1)$$

Ossido di cobalto	=	Co^2O^3	— 19,20	P: 100
Ossido di potassio	=	H^2O	— 32,69	
Anidrido azotoso	=	Az^2O^3	— 43,95	
Acqua	=	H^2O	— 4,16	

Parti 100 asciutte a + 100 = { Protossido . 17,35 / Cobalto . . 13,64 }

Questo composto è sensibilmente solubile nell' acqua, e più ancora nelle soluzioni di cloruro di sodio, o di sale ammoniaco. Ostano alla sua solubilità anco alla temperatura dell' ebollizione i sali potassici, (solfato, cloruro, azotato). Non lo discioglie l'alcool assai con-

(1) C^2O^3, $2\,Az^2O^3 + 3(K^2O, Az^2O^3) + 2(H^2O)$ secondo Stromeyer.

centrato; non lo decompone che difficilmente la potassa caustica, ma facilmente l'acqua di barite o la soluzione dell' idrato di soda.

Separazione del Cobalto dagli altri Metalli

L' Ossido di Cobalto, dall' Allumina — Dalla Barite — Dalla Calce

Il liquore neutro contenente l'allumina ed il cobalto fassi bollire a lungo con dell'acetato di soda. Tutta l'allumina si precipita in idrato che debbesi lavare con una soluzione calda e diluita di acetato di soda. Poi si ridiscioglie nell'acido cloroidrico, e di bel nuovo si precipita, peraltro mediante il solfuro di sodio.

Dalla *Barite* in simultanea soluzione si separa il cobalto mediante l' acido solforico che elimina il bario in solfato insolubile. — *Dalla Calce* si separa il cobalto precipitandoli entrambi mediante il carbonato di potassa in eccesso. Il misto trattato poi con soluzione di cianuro di potassio, cede a questo completamente il contenuto cobalto.

Cobalto e Antimonio

Esercizio

Si separano sciogliendo nell' acido cloroidrico o nell' acqua regia il composto, ed aggiungendo prima dell'ammoniaca, poi del solfuro di ammonio in eccesso, e tutto lasciando insieme fintantochè il solfuro d'antimonio totalmente si sia disciolto. Il solfuro di cobalto nero, insolubile rimane valutabile nei modi che sopra esponemmo.

Ancora potrai procedere nel modo seguente. — Alla soluzione acida dei due metalli aggiungi dell' acido tartarico, e quindi dell' acqua per diluirla assai. — Il solfido idrico in continuata corrente precipita il solo antimonio in solfuro; — filtrato il liquido, si neutralizza con l'ammoniaca e poi vi si aggiunge del solfuro d' ammonio, il quale precipita il cobalto parimente in solfuro da analizzarsi e valutarsi nei modi di cui dicemmo.

Cobalto e Bismuto

In simile guisa, cioè con questo ultimo procedimento si possono separare il bismuto e il cobalto.

Dal *Cromo* (sesquiossido) può separarsi facendo digerire il misto con del carbonato di barite in polvere, il quale a freddo e per frequente agitazione, precipita in modo lento ma pur completo l'ossido solo di cromo.

Cobalto e Nickel

Si separano nel modo che già precedentemente indicammo *(Vedi Nickel)*.

Separazione del Cobalto

Dai metalli { Manganese — Zinco — Ferro — Urano
Alluminio — Cromo — Ittrio — Cerio ecc.
e tutti gli altri del gruppo secondo.

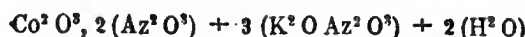
Procedimento generale. — Se la soluzione fosse solforica, quest'acido debbesi eliminare per doppia scomposizione, convertendo in azotati o cloruri i proposti metalli mediante lo azotato di barite, ovvero il cloruro di bario. Nel liquido filtrato si superossida il ferro mediante l'acido azotico e il cloro o il clorato potassico, e quindi vi si affonde una soluzione di carbonato di soda fin quasi alla neutralizzazione; — poi vi si mescola del carbonato di barite polverulento recentemente preparato, ed il misto si agita frequentemente.

Precipitansi { L'Ossido di ferro
Il Sesquiossido di cromo
L'Allumina — Con tracce di cobalto

Restano sciolti { Il Cobalto — Il Nickel
Lo Zinco ed il Manganese

Decantasi il liquido, ed il precipitato si lava più volte procedendo pur sempre per decantazione. Poi si elimina la barite dal liquido mediante l'acido solforico, e si precipitano lo zinco, il manganese, il nickel ed il cobalto mediante il carbonato di soda. Il precipitato complesso così ottenuto si lava, si asciuga e si espone dentro una navicella di porcellana ad una corrente di solfido idrico, operando a caldo. I solfuri misti così ottenuti si pongono a contatto con dell'acido cloroidrico diluitissimo operando a freddo. Il manganese e lo zinco passano in soluzione cloroidrica, non rimanendo che il nickel ed il cobalto, da separarsi mediante lo azotito di potassa, siccome prece-

dentemente esponemmo. — Vale a dire, che debbonsi i misti solfuri sciogliere nell'acqua regia, filtrare la soluzione diluita, evaporarla a secchezza, ed il residuo sciogliere con la minor quantità possibile d'acqua. Da tal soluzione, lo azotito potassico e l'acido acetico libero precipitano il sale complesso.



$$Co^2O^3, 2(Az^2O^3) + 3(K^2O\,Az^2O^3) + 2(H^2O)$$

Tal precipitato si lava con acqua leggermente ammoniacale, e si valuta nel modo sopra descritto.

P: 100 *corrispondono a* P: 13,44 *di Cobalto*

Al cobalto così valutato puossi aggiungere quello (pochissimo) che si potrebbe separare dall'allumina, dal ferro, e dal cromo precipitati mediante il carbonato di barite, conforme fu detto.

Dalla soluzione nickelica finalmente si separa il Nickel precipitandolo in ossido con la potassa.

Minerali cobaltiferi

Esempj d'analisi

Cobalto arsenicale		
Arsenico	74,22	68,50
Cobalto	20,31	9,60
Ferro	3,41	9,70
Rame	0,16	0,01
Silice	0.01	1,00
Solfo	0,89	7,00
Perdita	1,01	? ?
In parti	98,99	95,80

Cobalto bismutifero		
Arsenico	77,9602	0,299
Cobalto	9.8866	0,013
Ferro	4,7695	0,011
Bismuto	3,8866	0,215
Rame	1,3030	0,015
Nickel	1,1063	0,362
Solfo	1,0160	0,069
In parti	99,9282	0,984

Speiscobalt — Smaltina cobaltif.	
Arsenico	P: 65,75
Cobalto	» 28,00
Ossido di ferro / Ossido di manganese	» 6,25
In parti	» 100,00

Cobalto solforato		
Cobalto	55,35	43,20
Rame	0,97	14,40
Ferro	2,39	3,53
Solfo	42,25	38,50
Ganga	»	0,33
In parti	98,87	99,96

Il procedimento analitico pei minerali cobaltiferi, non differisce da quello che già descrivemmo parlando del nickel. — Così valga per lo Arseniuro di cobalto, il quale se contenga più di 70 p: per 100 di arsenico, fassi previamente fondere con del cloruro di sodio per eliminare la maggior parte dello arsenico, ed il residuo fondere con la soda e lo zolfo conforme fu detto.

La *Cobaltina* = Co S + Co As si analizza scaldandone la polvere molto sottile in un tubo traversato da una corrente di cloro asciutto. Lo zolfo e lo arsenico si dissipano in vapori che possono venir condensati opportunamente nell'acqua fredda, mentre il cloruro di cobalto che resta nel tubo può convertirsi in cobalto metallico nel tubo istesso, sostituendo alla corrente del cloro, una corrente di idrogeno asciutto. — Il cobalto residuale può contenere accidentalmente alcun poco di ferro, il quale potrebbesi eliminare mediante l'acido cloroidrico assai diluito a freddo, che lascia il cobalto e fornisce il ferro disciolto precipitabile in ossido mediante la potassa.

Valutasi lo zolfo già convertito in acido solforico per l'azione del cloro e dell'acqua *(Vedi pagina 637)*, precipitandolo in solfato baritico.

P: 100 di *Solfato baritico* = *Zolfo* P: 13,73

E d'altra parte valutasi l'arsenico in acido arsenicico similmente prodotto, eliminando lo eccesso della barite con l'acido solforico, e nel liquido concentrato per evaporazione, precipitando l'acido arsenicico summentovato, mediante l'ammoniaca ed il solfato magnesico, siccome altrove si nota *(Vedi pag: 869)*.

RADICALE MANGANESE E MANGANIFERI

MANGANESE — **Peso atomico = *57 — Simbolo Mn**

Trovansi i composti del manganese assai diffusi in natura — Questo metallo:

a - Come Sesquiossido, costituisce la Braunite;

b - Biossido è la Pirolusite - Ossido manganico ecc.

c - Inoltre si trova allo stato di Silicato, Carbonato, Solfuro.

Il manganese metallico ha color bianco-grigiastro, è fragile, e molto difficilmente fusibile. — All'aria umida anco alla ordinaria temperatura facilmente si ossida convertendosi in polvere nera.

Il manganese ha due atomicità, cioè è diatomico e tetratomico e dà quindi origine a due serie di composti diversi cioè manganosi e manganici. — Nei composti manganosi è diatomico; nei manganici è tetratomico.

Composti manganosi		**Composti manganici**	
Protossido. .	= $Mn O$	Biossido. . .	= $Mn O^2$
Cloruro. . .	= $Mn Ch^2$	Sesquiossido .	= Mn^2O^3
Solfuro. . .	= $Mn S$	L'Ossido rosso.	= Mn^3O^4
Solfato. . .	= $Mn SO^4$	Il Percloruro .	= Mn^2Ch^6

Composti salini

Manganati. . .	= $Mn O^4R^2$	Permanganati . .	= $Mn O^4R$
Manganato di pot:	= $Mn O^4K^2$	Permanganato potass:	= $Mn O^4M$

Non si conoscono gli anidridi corrispondenti agli acidi manganico e permanganico; ed ancora non isolammo l'Acido manganico normale.

L'Ossido manganoso — Protossido di Manganese $Mn O$

Quando si scalda un qualsivoglia composto manganico di ossidazione superiore in una corrente di idrogeno, il residuo è sempre quest'ossido, polvere verdastra che

rapidamente assorbe l'ossigeno dall'aria, divenendo bruno per la sua conversione in ossido salino. — Lo idrato di quest' ossido (idrato manganoso) si ottiene precipitando con la potassa un sale manganoso solubile. Lo idrato è bianco, ma rapidissimamente alterabile nell'ossigeno, pel quale diventa bruno, riducendosi in idrato manganico.— Da quest' ossido derivano i sali manganosi, che possono formare subbietto di studio pel modo col quale comportansi sotto la influenza dei reagenti. *(Vedi).*

Soluzioni manganose e Reagenti

Esperienze varie

I sali manganosi o sono incolori, o hanno color roseo pallido. La maggior parte di essi si scioglie nell'acqua, e tutti nell'acido cloroidrico. Siffatte soluzioni manganose non si convertono in manganiche, comunque esposte all'aria, o fatte bollire con dell'acido azotico.

Gli ossidi superiori tutti del manganese, provocano lo svolgimento del cloro quando si fanno scaldare con dell'acido cloroidrico, convertendosi in cloruro manganoso, il quale presenta tutti i caratteri propri di questo ordine di sali.

Similmente, i composti manganici a ossidazione superiore, scaldati con l'acido solforico concentrato, svolgono ossigeno, e si riducono in solfato manganoso $= Mn\,SO^4$.

1° - La *Potassa* precipita in bianco di idrato manganoso — $Mn\,H^2\,O^2$ i sali summentovati (cloruro e solfato), ed il precipitato non si discioglie in un eccesso del reagente. — Ancora

I Carbonati
I Fosfati
Gli Arseniati
} Alcalini, precipitano in bianco il $SO^4\,Mn$

Gli ossalati similmente. Siffatti precipitati corrispondenti ai sali manganosi sono più o meno alterabili pel riscaldamento, e tra questi l'ossalato ed il carbonato facilmente riduconsi in Ossido manganoso-ico $= Mn^3\,O^4$.

2° - L'*Ammoniaca* precipita dalle soluzioni manganose neutre, lo idrato manganoso bianco, alterabilissimo al-

l'aria come dicemmo. — Peraltro, se la soluzione contenga un sale ammonico (cloruro d'ammonio) ovvero se sia acida alquanto, l'ammoniaca non determina alcuna precipitazione, formandosi in tale condizione un sale doppio solubile, simile in questo il manganese al magnesio. La presenza di un sale ammonico, impedisce altresì che la potassa precipiti completamente l'ossido manganoso da soluzioni siffatte; — le quali del resto, tuttochè limpide in sul principio, e se sieno ammoniacali, esposte all'aria gradatamente s'intorbidano per la separazione di un sesquidrato bruno di manganese.

3° - Il *Cianuro potassico* precipita in bianco di cianuro manganoso i sali di quest'ordine, ed il resultante cianuro si scioglie in un eccesso del reagente colorandolo in bruno. — Il solfuro d'ammonio da tale soluzione non precipita altrimenti il solfuro manganoso.

4°- Il *Ferrocianuro di potassio* precipita in bianco-rossastro, il *Ferricianuro* precipita in bruno-giallastro i sali manganosi. Questi precipitati si sciolgono facilmente negli acidi.

5° - Il *Solfido idrico* non precipita punto le soluzioni manganose neutre ad acido minerale. — La soluzione dello acetato manganoso è soltanto in parte precipitata, e non lo è se contenga dell'acido acetico libero.

6° - Il *Solfuro d'ammonio* precipita dalle soluzioni manganose il solfuro = Mn S, di color carneo (carnicino) che fassi rapidamente bruno pel contatto dell'aria.

Il Solfuro è { Insolubile nel Solfidrato d'ammoniaca;
Insolubile negli alcali Potassa, Soda, Ammoniaca;
Solubile negli acidi Cloroidrico, Azotico, Acetico.

Siffatto solfuro manganoso se si precipita in diluitissime soluzioni, biancheggia; la sua formazione si verifica pel lungo riposo del liquido in un ambiente caldo, ed in ogni modo ne è la separazione favorita assai dalla presenza del cloruro d'ammonio. Se peraltro le soluzioni contenessero un grande eccesso di ammoniaca libera, converrebbe neutralizzarla con dell'acido cloroidrico, per ottenerne la precipitazione del solfuro summentovato.

7° - Il *Carbonato di barite* polverulento, il quale precipita decisamente il sesquiossido di ferro dalle soluzioni ferriche, non precipita punto l' ossido manganoso dalle corrispondenti soluzioni saline, peraltro eccettuato il solfato, siccome appunto si verifica con gli ossidi di questo istesso gruppo metallico, cioè lo zinco, il nickel, ed il cobalto.

8° - Una tra le più belle e caratteristiche manifestazione del manganese, è la seguente. Data una soluzione contenente la più piccola quantità di un sale manganoso, se facciasi scaldare con una piccola quantità di biossido di piombo, o di minio, e vi si aggiunga una qualche goccia d' acido azotico affatto scevro d' acido cloroidrico o di cloro, vedrassi il misto colorarsi in rosso porpureo per la formazione dell' acido permanganico. Siffatto colore ben si discerne quando lo eccesso dell' ossido di piombo siasi per la sua gravità separato.

9° - Al *Cannello* tutti i composti del manganese ridotti in polvere finissima, e commisti con due o tre volte il lor peso di carbonato di soda e di poco nitro, scaldati sopra una foglia di platino alla fiamma più esterna (olio-alcool-gas) convertonsi in manganato di sodio il quale ha color verde a caldo, e fassi per raffreddamento verde azzurrognolo. — Perchè tal sensibile manifestazione apparisca, fa d'uopo che il nitro sia in quantità sufficiente; o per converso che il composto manganifero non troppo ecceda.

Questo cimento riesce bene dirigendo la più calda parte della fiaccola al disotto della foglia di platino, corrispondentemente al punto in cui trovasi il misto. Le più piccole traccie di manganese possono in tal guisa essere manifestate.

Peraltro, se il composto che vuolsi così esaminare contenga una notabile quantità di ossidi di ferro, siccome appunto si verifica nella maggior parte dei minerali manganiferi, fa d' uopo in tal caso trattare previamente il composto con dell'acido azotico il quale scioglie il ferro in sale ferrico, e la resultante soluzione *quasi* neutralizzare con carbonato di soda, e quindi precipitarne il ferro

con lo acetato di soda. Nel liquido filtrato aggiungerassi allora dell'ammoniaca, e poscia una goccia di solfuro d'ammonio. Il precipitato solfuro manganoso, sia pure commisto con qualche altro composto, cimentato per fusione col nitro ed il carbonato di soda come dicemmo, darà gli indizj della presenza del manganese.

10° - I composti manganiferi fusi con *Borace*, o col sale di fosforo (microcosmico), o scaldati nella più esterna parte della fiamma, forniscono una perla di colore ametista limpido, che si discolora nella parte più interna della fiamma istessa. Lo studioso vegga come il colore ametistino caratteristico dei composti manganiferi, sia molto più manifesto nella perla boracica; e come lo scoloramento nella più interna parte della fiamma, meglio si vegga con la perla del sale microcosmico.

Quando la quantità del manganese sia piccola tanto che il colore ametista non si manifesti, la perla del sale microcosmico scalderassi alla più esterna parte della fiamma, e mentre tuttavia è calda si toccherà con un cristallino di nitro, pel quale contatto produrrassi una piccola massa spugnosa di colore violetto caratteristico.

Valutazione quantitativa del Manganese

Generalità — ed Esperienze

Le forme più acconce alla valutazione quantitativa del manganese sono le seguenti, cioè:

1° - L'Ossido salino manganoso-manganico;

2° - Il Solfuro manganoso = (Mn S);

3° - Il Solfato di protossido — Solfato manganoso.

Finalmente puossi valutare per analisi volumetrica.

La precipitazione del manganese allo stato di solfuro è quasi sempre un processo di transizione, inquantochè il solfuro precipitato convertasi in soluzione manganosa, da scomporsi quindi in ossido o in carbonato.

Manganese come Ossido salino

La soluzione manganosa alquanto diluita e scaldata fino all'ebollizione, trattasi con carbonato di soda in

qualche eccesso proseguendo la ebollizione per alquanti minuti. Dopo il riposo decanterassi il liquido limpido, e si lascerà in un ambiente tepido per varie ore, dopo le quali un qualche leggiero precipitato si vede nuovamente formarsi, e debbesi raccogliere sopra un piccolo filtro. La massa del precipitato si lava per decantazione, facendolo volta per volta bollire con dell'acqua stillata, e poi disseccandolo per calcinarlo in ossido definitivamente. Tale operazione può farsi in un crogiuolo di platino, a forte fuoco, ed a crogiuolo scoperto, pur evitando ogni azione riduttrice dei gas della fiamma sull'ossido.

Composizione	*Manganese* . .	82,50 —	72,05	100
	Ossigeno . .	32,00 —	27,95	

Sono condizioni della sua purezza e valutabilità:

a - Che l'ossido non abbia alcuna reazione alcalina;

b - Che si sciolga senza residuo nell' acido cloroidrico.

Se queste condizioni non si verificassero, converrebbe precipitarlo novellamente in carbonato o in solfuro, per convertirlo in ossido conforme dirassi.

Del resto, l'ossido salino di manganese ha color rosso bruno che sempre più incupisce per le reiterate calcinazioni, senza che per questo muti di peso.

L' acido cloroidrico concentrato lo scioglie in cloruro manganoso senza residuo, con eliminazione di cloro gas. — Calcinato con sale ammoniaco trasformasi in cloruro; scaldato a rosso con zolfo, si converte in solfuro.

Manganese come Solfuro

Questo modo di separazione del manganese è applicabile a tutti i composti disciolti del manganese, senza eccezione. Il liquido non deve essere troppo diluito, e deve contenere del cloruro d'ammonio che vi si aggiunge direttamente, se pure essendo il liquido acido, l'aggiunta dell'ammoniaca direttamente non ve lo produca.

Si separa il manganese da tutti gli ossidi metallici non precipitabili dal solfidrato ammonico, il quale debbe essere giallo ed adoperato in qualche eccesso; poi si riempie il vaso in cui la precipitazione operossi con acqua stillata, si chiude, e per 24 ore si lascia in un ambiente caldo.

Raccoltosi per tal guisa tutto il precipitato, si laverà per decantazione o per filtrazione, sempre impiegando allo effetto un'acqua contenente del solfidrato d'ammoniaca giallo, e del cloruro d'ammonio. Diminuirassi di grado in grado nelle acque dei lavacri quest' nltimo, fintantochè più non ne contengano, sempre peraltro essendo solfuree. Giova a mantenere il solfuro manganoso nella sua chimica integrità, coprire lo imbuto contenente il filtro su cui si lava, con una lastra di vetro.

A questo punto è libera la scelta, o di decomporre il solfuro ottenuto mediante l'acido cloroidrico, e la soluzione di cloruro manganoso precipitare in carbonato o in idrato manganoso, per valutarlo poi come ossido rosso; — ovvero di pesarlo direttamente come solfuro. — In questo ultimo caso fa d' uopo asciugarlo, aggiungere al prodotto la cenere del filtro, e coprire la massa con dello zolfo in polvere, scaldandola fortemente a calor rosso in una corrente di idrogeno mediante lo apparecchio che diemmo a pagina 978.

Tutti gli ossidi del manganese, ed anco il solfato manganoso possono essere trasmutati in solfuro in siffatta guisa.

Composizione	*Manganese* . . .	27,5 —	63,22	100
	Zolfo.	16,0 —	36,78	

Il solfuro di manganese precipitato ha color carnicino. La sua precipitazione è contrariata da una eccessiva quantità d'ammoniaca, ma non lo è punto dal cloruro d' ammonio, il quale per lo contrario agevola molto lo effetto della sua precipitazione, comunque ecceda.

Del resto, la precipitazione del manganese in solfuro va tanto innanzi nelle minime quantità, che puossi valutare fino ad 1 p: di protossido in 400000 p: di soluzione.

Il Solfuro idrato che è carnicino come dicemmo, se si abbandoni troppo lungamente nel liquido in cui precipitossi, verdeggia alcun poco riducendosi in solfuro anidro. A contatto dell' aria umida, ovvero lavato con acqua non disaereata, il solfuro manganoso diventa nero o bruno in virtù della formazione di un poco d' ossido salino, ed

altresì di un poco di solfato manganoso. — Egli è perciò che fan d'uopo le precauzioni sovraccennate pel suo lavacro.

Manganese come Solfato

Questo modo di valutazione puossi applicare:

a - A tutti gli ossidi del manganese;

b - A tutti i suoi sali ad acido volatile non contenenti sostanze fisse. — Si affonde un leggiero eccesso d'acido solforico sul prodotto che vuolsi solfatizzare, e si riscalda il misto senza peraltro spingere il calore oltre il rosso incipiente. Tale metodo di valutazione non è lodevole, appunto per la difficoltà che si prova in pratica nello attenersi ad un giusto riscaldamento. — Se questo ecceda, havvi perdita d' acido solforico, — e se non sia bastevole il prodotto aumenta di peso.

P: 100 *di Solfato manganoso sono* = P: 47,02 *di* Mn O

Manganese come Perossido

Questo metodo è applicabilissimo a tutte le soluzioni del manganese non contenenti di soverchio acido, e segnatamente in stato di acetato o di azotato.

La proposta precipitazione si pratica aggiungendo al liquido un qualche eccesso di acetato di soda, quindi scaldando tra 50 e 60 gradi, e facendovi passare una corrente di cloro gassoso. — Il manganese si precipita allo stato di perossido idrato, che si lava per decantazione e quindi si getta sopra di un filtro, si asciuga, e finalmente si scioglie con l'acido cloroidrico concentrato, per decomporre in appresso la soluzione col carbonato di soda, e valutare il manganese in ossido rosso come dicemmo.

Se non che, può avvenire che la precipitazione del manganese mediante il cloro riesca incompleta, e d'altra parte, che l' ossido ritenga dell' alcali. — Per lo che meglio gioverà sempre novellamente disciogliere il prodotto nell' acido cloroidrico, e precipitarne il manganese o come carbonato o come solfuro.

Non importa dire in modo particolare della precipitazione del manganese in idrato d'ossido mediante la po-

tassa caustica. L' ossido idrato in tal guisa ottenuto, lavato con molta accuratezza e calcinato, convertesi in ossido rosso valutabile come fu detto.

Separazione del Manganese dagli altri Metalli

Manganese e Terre alcaline.

La soluzione cloroidrica del manganese e della magnesia, della calce e simili si neutralizza con carbonato di soda, pur rimanendo nel misto alcun lieve eccesso d'acido; quindi vi si aggiunge dello acetato di soda, e vi si fa passare una corrente di cloro. L'acetato di manganese è per tal modo scomposto, ed il metallo convertito in perossido, mentre le basi alcaline restano in soluzione. L' ossido precipitato, si raccoglie per filtrazione, si lava, e si calcina a buon rosso tanto che si converta nell'ossido salino summentovato. Così ottenuto può forse contenere alcuna traccia degli alcali, perlochè volendo giungere ad un esatto risultamento, converrebbe ridiscioglierlo nell'acido cloroidrico, e novellamente precipitarlo in solfuro o in carbonato.

Meglio che la soluzione cloroidrica conviene in questo modo di analisi quella acetica o azotica, la quale debbesi riscaldare tra + 50 e 60 gradi mentre che dura il passaggio del cloro gassoso.

Ed aggiungiamo, che in vece di questo puossi anco fare uso dello ipoclorito di soda, tenendo pur sempre il liquido acidulo d'acido acetico.

Separazione del Manganese

Dalla { Allumina — Calce — Magnesia
Potassa — Soda — Ossido di ferro

Esercizi quantitativi

Il seguente metodo è applicabile alla separazione dei precitati composti, i quali per lo più concorrono nei prodotti naturali del manganese, ed è perciò che ne proponiamo lo esempio come esercizio analitico.

La soluzione supposta cloroidrica dee contenere il ferro allo stato di sale superiore (o sesquiossido).

1° - Vi si aggiunge del carbonato di barite ottenuto per precipitazione e puro così, che la sua soluzione cloroidrica sia completamente precipitabile dall'acido solforico. Il liquido filtrato non deve in tal caso lasciare per evaporazione residuo alcuno.

Il carbonato di barite separa per contatto più o meno durato e per agitazione, l'allumina e il sesquiossido di ferro. — I quali perfettamente lavati, si ridisciolgono nell'acido cloroidrico. Se ne precipita la barite con l'acido solforico, filtrasi, e dal soluto si separa il ferro mediante un eccesso di potassa caustica, la quale ritiene in soluzione l'allumina. *(V: a Ferro e ad Allumina).*

2° - Ovvero, la soluzione cloroidrica del sesquiossido e dell'allumina si neutralizza appena con del carbonato di soda, quindi grandemente si diluisce con acqua stillata, *ed a freddo* si tratta con iposolfito di sodio in leggiero eccesso. Fassi bollire fintantochè dura a svolgersi dell'acido solforoso, ed in tal guisa ottiensi l'allumina precipitata affatto, in stato polverulento, e separabile per filtrazione — si lava accuratamente, si asciuga, e si calcina per liberarla da ogni vestigio di zolfo, quindi si pesa.

3° - Il liquido filtrato contiene il ferro, e debbesi concentrare per evaporazione, e trattare con qualche poco d'acido cloroidrico, e di clorato potassico; così che lo zolfo che si separa abbia acquistato il suo naturale color giallo deciso, e si agglomeri — Filtrasi quindi, si lava bene lo zolfo, si diluisce il liquido, e mediante l'ammoniaca se ne separa il ferro in sesquiossido.

4° - Nel liquido separato per filtrazione dall'ossido di ferro, dall'allumina, e dallo eccesso del carbonato baritico, si separa il manganese mediante il solfidrato di ammoniaca giallo, ed il solfuro manganoso precipitato si scioglie nell'acido cloroidrico, vi si aggiunge alcun poco di acido solforico, filtrasi, e si valuta definitivamente il manganese precipitandolo in carbonato, o novellamente in solfuro.

5° - Il liquido è così ridotto a contenere la calce, la magnesia, la potassa o la soda; alla separazione delle quali puossi procedere nei modi di cui altrove si narra. *(Vedi Calce, Magnesia etc.).*

Separazione del Manganese

Dai Metalli	Arsenico —	Antimonio —	Stagno
	Oro —	Platino —	Argento
	Bismuto —	Mercurio —	Rame

ed in generale da tutti quelli appartenenti al 1° gruppo.

Il manganese è facilmente separato mediante il solfido idrico dalle soluzioni acide di un misto qual che si voglia dei corpi sovraccennati, inquantochè il suo solfuro non si forma o non si precipita nelle condizioni suddette, (*liquido acido*) mentre precipitansi tutti gli altri solfuri.

Dal cobalto e dal nickel la separazione del manganese non puossi in modo facile effettuare. — Giova procedere nel seguente modo; cioè: la soluzione non acida troppo, mescolerassi con dello acetato di sodio, e vi si farà passare una corrente di solfido idrico. Per esso vengono precipitati il cobalto ed il nickel in solfuri, mentre il manganese si mantiene disciolto.

E puossi ancora solforare i tre proposti ossidi metallici riscaldandoli in una corrente di idrogeno solforato, e successivamente trattando il misto dei tre solfuri con dell'acido cloroidrico freddo è diluito, il quale scioglie il solfuro manganoso soltanto. Se non che, conviene reiterare siffatti trattamenti una o due volte, onde ottenere la definitiva separazione degli accennati metalli — Separato il manganese, *(Vedi per quello che concerne il Nickel ed il Cobalto a pag. 1015).*

Saggi degli Ossidi di manganese commerciali

Esempj d'analisi ed Esercizi analitici

Pirolusite			Pirolusite (altra)	
Oss: ross: di mang:	85,61	72,5	Protossido di manganese.	86,00
Ossigeno ecced: .	11,59	9,8	Ossigeno.	11,65
Oss: rosso di ferro	1,05	4,2	Ossido di rame. . . .	0,25
Acqua	1,56	1,6	Sesquiossido di ferro .	0,40
Ganga silicea . .	0,55	1,4	Acqua	1,40
Barite	0,66	0,2	Ganga silicea	0,71

Un' altra pirolusite di bontà tipica ha presentato la seguente composizione:

Ossido nero di manganese . . .	90,50 —	89,00
Acqua.	7,00 —	0,50
Ossigeno	2,25 —	10,25

Veggasi ancora un esempio della *Braunite. (Ossido manganoso manganico).*

Braunite — Composizione centesimale

Ossido manganico-oso	67,37 —	86,40
Ossido ferrico	1,45 —	1,57
Silice.	9,91 —	9,82
Ossido manganoso	19,17 —	0,25
Ossido di calcio.	1,22 —	0,15
Acqua di combinazione. . . .	0,15 —	1,98
In parti	99,27 —	99,97

Gli usi del *Biossido di manganese* nelle arti sono importantissimi. — Infatti esso è materiale precipuo della fabbricazione del cloro, e quindi del cloruro o ipoclorito di calce. Tutto il fondamento teorico delle applicazioni di questo biossido, sta nel ridursi in forte base salificabile, somministrando ad un tempo ossigeno. Ora, l'ossigeno che si svolge da esso, è equivalente del cloro che deve svolgersi dal cloruro di sodio *(Vedi Cloro)* e quindi la virtù produttiva del biossido è in ragione diretta dell'ossigeno che può svilupparsi da un dato peso di esso. — Occorre spessissimo in commercio di valutare questa bontà relativa del biossido di manganese nativo, il quale, come dicemmo già, sovente è impurissimo.

Un'analisi definitiva di questi prodotti, spesso si riduce alla separazione del sesquiossido di ferro dall' ossido di manganese (protossido nelle soluzioni) dall' allumina, dalla magnesia, dalla calce, dalla barite ec. — Ancora fa d'uopo determinare la quantità dell' acqua combinata e della umidità esistente nel minerale, cui spesso accompagnano altresì carbonati terrosi.

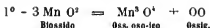
Degli ossidi di manganese che fino da principio notammo è solubilissimo negli acidi il protossido ovvero l'ossido manganoso, cui corrispondono le soluzioni saline che sono per lo più subbietto di analisi.

Il *Sesquiossido di manganese*, Mn^2O^3 è una polvere nera che si scioglie in alcuni acidi senza scomporsi costituendo i *Sali manganici*, che sono isomorfi coi sesquisali d'allu-minio e di ferro. La loro soluzione acquosa è rossa, e la potassa ne precipita un sesquidrato nero, purchè non siavi cloruro d'ammonio. Del resto, sono composti instabilissimi, bastando il solo riscaldamento a convertirli in sali manganosi. Similmente e di subito ne discolorano le soluzioni, pur riducendoli, gli acidi cloroidrico, solforoso, nitroso, o qualsivoglia composto organico.

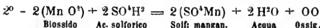
Qualunque ossido di manganese, o qualunque suo sale decomponibile si scaldi a contatto dell'aria, riducesi in ossido mangonoso manganico, residuale.

Il *Biossido di manganese*, che nel comune linguaggio dicesi semplicemente *Manganese*, è il principale componente del prodotto nativo che si utilizza tecnicamente per la fabbricazione del cloro e de' suoi derivati. — La Braunite, e l'Ossido intermediario del manganese *(Haussmannite)* non presentano di gran lunga la importanza della pirolusite, o del biossido, di cui più specialmente importa occuparsi.

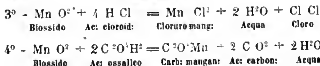
Il Biossido di manganese è una polvere grave e nera, ed è bruna se si precipita in condizione di idrato, mediante gli ipocloriti nelle soluzioni dei sali manganosi. Esso non è come suol dirsi, base salificabile. — Scaldato solo a forte temperatura, emette dell'ossigeno, e si riduce in ossido manganoso manganico come dicemmo. Con l'acido solforico similmente emette del gas ossigeno; — scaldato con l'acido cloroidrico, ne sviluppa del cloro; — scaldato insieme con dell'acido ossalico emette acido carbonico, secondo le reazioni seguenti:



$$1^\circ - \underset{\text{Biossido}}{3\,Mn\,O^2} = \underset{\text{Oss. oso-ico}}{Mn^3\,O^4} + \underset{\text{Ossig.}}{OO}$$



$$2^\circ - \underset{\text{Biossido}}{2(Mn\,O^2)} + \underset{\text{Ac. solforico}}{2\,SO^4H^2} = \underset{\text{Solf: mangan.}}{2(SO^4Mn)} + \underset{\text{Acqua}}{2\,H^2O} + \underset{\text{Ossig.}}{OO}$$



3° - $Mn\,O^2 + 4\,H\,Cl = Mn\,Cl^2 + 2\,H^2O + Cl\,Cl$

Biossido — Ac: cloroid: — Cloruro mang: — Acqua — Cloro

4° - $Mn\,O^2 + 2\,C^2O^4H^2 = C^2O^4Mn + 2\,C\,O^2 + 2\,H^2O$

Biossido — Ac: ossalico — Carb: mangan: — Ac: carbon: — Acqua

Tutti i gradi superiori di ossidazione del manganese possono essere ridotti in soluzioni manganose, quando si scaldano con dell'acido cloroidrico; — e per converso possono essere trasformate in soluzioni di sesquiossido, procurandone la ossidazione mediante una corrente di cloro, o gli ipocloriti. È quindi in nostra facoltà di separare il manganese, secondo la varia opportunità dei casi, o in protossido o in sesquiossido. — Come agente di ossidazione non puossi fare uso dell'acido azotico, pure aiutando lo effetto mediante il riscaldamento; ma occorre lo intervento del biossido di piombo (ossido pulce) il quale perdendo dell'ossigeno, converte la soluzione manganosa in soluzione di sesquiossido, che ha color rosso caratteristico e già vedemmo che è per tal modo che si possono dimostrare minime quantità di manganese in una soluzione più o meno complessa.

Il fatto dominante nell'analisi dei sali del manganese è la sua completa precipitabilità mediante l'ammoniaca, se esso si trovi in soluzione di sesquiossido. — Non osta a questa precipitazione completa la presenza dei sali ammoniacali, comunque in larga quantità contenuti.

Per converso, puossi il manganese separare da parecchi altri ossidi precipitabili dall'ammoniaca, quando esso trovisi nelle soluzioni come protossido, o sieno esse manganose, pur contenendo in copia cloruro d'ammonio o sali ammonici. Laonde, o si precipita come sequiossido di manganese se la soluzione complessa non contenga composti precipitabili dall'ammoniaca; — ovvero si precipita come solfuro manganoso da tutte le sue soluzioni, nelle quali non sieno ossidi metallici precipitabili dal solfidrato (calce, stronziana, magnesia, potassa ec. ec.)

Esercizio analitico

L'analisi diretta quantitativa di un minerale manganifero si presenta ordinariamente come un quesito di

separazione dell'ossido manganoso dall' allumina, dalla magnesia, e dalla calce, oltrechè dal sesquissido di ferro, come dicemmo. — Il metodo generale che puossi praticare per la separazione quantitativa di questi composti è il seguente:

1° - Discioglierassi un peso determinato del minerale proposto (asciutto a + 100 gradi) nell'acido cloroidrico assai concentrato, e determinerassi per diluzione, filtrazione e gli opportuni lavacri, la quantità della silice o ganga insolubile del minerale.

2° - Trasformerassi mediante una corrente di gas cloro il sale manganoso, in sale di sequiossido.

3° - Si aggiungerà dell'ammoniaca, e farassi il misto bollire a lungo così che completamente sieno in simultanea precipitazione separati il sequiossido di manganese, il sesquiossido di ferro e l'allumina (A).

4° - Nella soluzione filtrata, e cui sono state unite le acque dei lavacri, si precipita la calce con l'ossalato d'ammoniaca, da valutarsi in carbonato, siccome altrove si nota *(Vedi calce)*.

5° - Dal liquido separato così dalla calce, si ottiene la magnesia precipitata mediante il carbonato neutro di ammoniaca, ovvero il fosfato di sodio *(Vedi Magnesio)*.

Il Misto { di Sesquiossido di manganese; di Sesquiossido di ferro; di Ossido alluminico — (Allumina) } **A**

si analizza nel modo seguente. — Sciogliesi il misto degli ossidi nell'acido cloroidrico, e fassi la dissoluzione bollire lungamente così, che il sesquiossido di manganese convertasi in soluzione di cloruro manganoso. Se il liquido è molto acido, basta l'aggiunta dell'ammoniaca fino alla saturazione, ed anco in leggiero eccesso, a comporre il cloruro d'ammonio che è necessario a mantenere in soluzione e non precipitabile il manganese. Facendo allora bollire la soluzione cloroidrica ed aggiungendo a poco a poco dell'ammoniaca, fintantoche poi per la protratta ebollizione e senz'altra aggiunta cessi ogni svolgimento di essa, avrassi l'allumina intieramente precipitata insieme al sesquiossido di ferro, mentre il manganese

permane disciolto tutto in condizione di cloruro (1). Filtrato il liquido, e lavato il precipitato, puossi separare il manganese dalla soluzione mediante il carbonato di soda, conforme altrove si nota.

Il misto degli ossidi di ferro e d'alluminio può per avventura contenere alcuna poco significante traccia di manganese.

L'analisi di questi due finali prodotti può effettuarsi per nuova soluzione nell'acido cloroidrico, e la separazione mediante la potassa etc: nei modi descritti a proposito di questo argomento. *(Vedi Ferro).*

Nei trattamenti sopradescritti non fa di mestieri preservare il liquido manganifero dall'azione ossidante dell'aria atmosferica, inquantochè non essendovi al momento della filtrazione del liquido ammoniaca libera, il sale manganoso non si muta in sesquisale pel contatto dell'aria. *(Vedi per la separazione completa del protossido di manganese dal sesquiossido di ferro a Ferro).*

Saggi commerciali del Biossido di Manganese

Come accennammo, lo scopo principale di questi saggi tecnici, mira a determinare la quantità dell'ossigeno, o del cloro che puossi ottenere da un peso definitivo di manganese (*Biossido*).

Quando un perossido di manganese naturale, oltre al biossido che è suo principale elemento constitutivo, contiene ancora del sesquiossido, o dello idrato di sequiossido manganico, si suole ciò nondimeno considerare come unito al manganese in condizione di biossido quell'ossigeno che vi è contenuto in più su quello che sarebbe necessario a costituire il protossido.

1° - Se il biossido nativo contenesse carbonati terrosi, lo che è ovvio, tratterassi dapprima con acido azotico

(1) Ancora quando la quantità del manganese rapporto al sesquiossido di ferro è considerevole, puossi in tal guisa ottenerne la completa separazione. Basta ridisciogliere il sesquiossido di ferro manganifero nell'acido cloroidrico, e fare a lungo bollire per trasmutare il sesquiossido di manganese in cloruro manganoso, aggiungere dell'ammoniaca, e bollire ancora quanto fa d'uopo al completo dissipamento dell'alcali volatile, perchè il sesquiossido di ferro precipitato di nuovo, più non contenga residui di manganese.

diluitissimo, indi si asciugherà a + 120, finchè il suo peso resti invariabile, e poi introdottane una determinata quantità dentro una piccola storta, cui siasi adattato un tubo a cloruro di calcio, scalderassi al fuoco di una fiaccola ad alcool. — Lo aumento del peso del tubo a cloruro corrisponde all'acqua svolta dal biossido, se esso fosse commisto con dell' idrato naturale di cui dicemmo di sopra. Dopo di che, tratto il biossido dalla stortina, calcinerassi forte in crogiuolo di platino finchè più non perda di peso, e noterassi la perdita.

Perdita P: 100 *corrispond: a* P: 818,85 *di Biossido.*

La indiretta valutazione della bontà industriale di un manganese puossi conseguire in parecchi modi, e segnatamente valendosi:

1° - Dell' azione dell' Acido ossalico;

2° - Valutando il Cloro svolto, mediante lo jodio;

3° - Deducendo il manganese, mediante il ferro.

La ragione del 1° procedimento già la esponemmo; l' acido ossalico è convertito in acido carbonico per la proporzionale disossidazione del manganese. — Il 2° procedimento si fonda sullo sviluppo del cloro mediante il biossido e l'acido cloroidrico. Il cloro ricevuto in una soluzione di joduro di potassio, ne libera a proporzione dell'jodio, il quale valutasi mediante lo iposolfito di soda. — Il 3° modo di analisi è volumetrico, e si fonda sopra la conversione di un sale ferroso in sale ferrico, proporzionatamente all' ossigeno perduto da un peso determinato di biossido di manganese.

1° — Metodo dell' Acido ossalico

Puossi praticare in due modi, e cioè:

a - Valutando il biossido dall' acido carbonico prodotto;

b - Valutando volumetricamente l' acido ossalico residuale.

Pratica del processo

a - In virtù della sopradescritta reazione tra l' acido ossalico, o un ossalato col biossido di manganese, con

l'acqua e dell'acido solforico, svolgesi dell'acido carbonico, il peso del quale si avvicina con estrema approssimazione al peso del biossido di manganese. — Infatti, ogni equivalente di biossido di manganese valutato 47,5 fornisce con l'acido ossalico, 2 equivalenti d'acido carbonico = 88.

1 {	Manganese.	$Mn = 55$	Carbonio	.	$C = 12$
	Ossigeno.	$O^2 = 32$	Ossigeno	.	$O^2 = 32$
1	Molecola.	$MnO^2 = 87$	Molecola.	.	$CO^2 = 44$

L'acido ossalico esige per convertirsi in acido carbonico un atomo d'ossigeno, e questo atomo è esattamente proporzionale alla quantità del biossido puro esistente nella pirolusite sottoposta all'esame — Ma l'acido ossalico essendo:



$$C^2 H^2 O^4 + 2\ Acq.: = 3\ H^2O + CO + CO^2$$

Se aggiunge alla sua costituzione 1 atomo di O, produce 2 molec: di acido carbonico

$$C^2 O^4 = 12 \times 2 + 16 \times 4 = 88$$

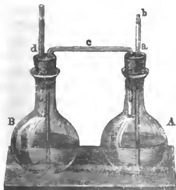
quantità non sensibilmente diversa agli effetti commerciali, da quella che esprime la molecola del biossido, = 87.

Nella pratica, volendosi riportare a 100 parti di manganese il resultato della esperienza, e stando la perdita in peso dell'acido carbonico, a rappresentare il peso del biossido puro, come 88 sta a 87, conviene d'operare su 100 parti, ovvero più esattamente su p. 98,87 di biossido, le quali se fossero di biossido puro darebbero in perdita per acido carbonico dissipato p. 100, (87 : 88 : : 98,87 : 100). Partendosi da questi dati, eviterebbesi ogni calcolo; ma tali quantità espresse in frazioni di grammo sono troppo piccole per saggi commerciali, e per la sensibilità delle comuni bilance destinate a siffatte esperienze. Pertanto, si pesano quantità triple, o quadruple di queste sopraccennate, e cioè secondo la ricchezza dei manganesi.

1° - Minerale ricco 0,9887 × 3 = 2,966

2° - Minerale medio 0,9887 × 4 = 3,955

3° - Minerale povero 0,9887 × 5 = 4,943



Il piccolo apparecchio qui disegnato serve egregiamente allo scopo.

B - piccola boccia della capacità di circa 100 cent: cubici, in cui si versano 50 cent: cub: (circa) d'acido solforico concentrato.

A - altro recipiente simile, o poco maggiore in capacità, in cui dovrà porsi il biossido, l' acqua e l'acido ossalico, o meglio l' ossalato neutro di potassa, o di soda. — Il peso del biossido è uno di quelli sopranotati, multipli di gr: 0,9887. e cioè gr: 2,966, ovvero 3,955 etc. Vi si aggiungono quindi 5, a 6 grammi d' ossalato neutro di soda, o gram: 7, 5 di ossalato potassico polverizzato, e d' acqua quanta fa d' uopo a riempiere per circa ²/₃ la capacità della boccia. — Si chiude quindi il matraccio, congiungendolo come si vede con l' altro, ed esattamente si pesa, e si tien nota del peso — Abbiamo pertanto l' acido solforico in B, ed il miscuglio dell' ossalato, e del biossido inerti in A. — Peraltro, se facciasi pervenire dell' acido solforicò in questo miscuglio, l' ossalato decomporrassi, e l' acido ossalico posto in libertà reagendo sopra il biossido, darà luogo alla produzione dell' acido carbonico.

Il quale passando pel tubo *c* dello apparecchio esce da questo traversando per l' acido solforico concentrato, e bene asciugandosi in quello. — Le condizioni secondo le quali lo apparecchio risponde allo scopo sono le seguenti:

Il tubicino *a* è chiuso alla estremità mediante una pallottolina di cera.

I tubicini *c* e *d* sono aperti. — I turaccioli in caouthouch debbono chiudere ermeticamente.

Se aspirasi qualche bolla d'aria per succiamento dal tubo *d*, la pressione in A diminuirà a proporzione, necessariamente l'acido solforico salirà pel tubo *c*, e parzialmente verserassi in A — Da questo momento incomincia la reazione, e puossi a piacere determinare il passaggio di successive quantità d'acido solforico sul biossido, rinnovando moderatamente l'aspirazione.

L'azione decomponente è compiuta, quando si vede cessato ogni svolgimento di gas, comunque sieno passate nuove quantità d'acido solforico sul miscuglio — apresi allora il tubicino *b* e si aspira di nuovo dal tubo *d* lentamente così, che tutta l'aria si rinnovelli nello apparecchio; il quale essendo pieno di gas carbonico, questo deve perdere a traverso l'acido solforico, perchè il nuovo peso risponda alle primitive condizioni della esperienza.

Lasciasi freddare l'apparecchio completamente, e quindi si pesa — la perdita subìta, ovvero il peso che fà d'uopo aggiungere per ristabilire lo equilibrio sulla bilancia, diviso per 2, o 3, o 4 a seconda del peso adoperato dapprima (multiplo per 2, 3, o 4 di gr. 0,9887) rappresenta in parti centesimali la ricchezza del biossido.

I resultati ottenuti mediante questo processo indiretto, sono improntati di molta esattezza, non discostandosi dal vero dato scientifico, che per insignificanti differenze millesime.

b - Biossido per analisi volumetrica

Questo metodo si fonda sopra l'azione ossidante del biossido di manganese esercitata sull'acido ossalico, e sopra l'azione del permanganato di potassa sui residui dell'acido ossalico istesso adoperato al 1° effetto in un peso determinato. — Infatti, data una quantità di biossido polverizzato, sul quale facciasi agire un volume definito di soluzione d'acido ossalico, superiore al bisogno, poichè il biossido di manganese e l'acido ossalico istesso si decompongono l'un l'altro equivalente per equivalente, così se la soluzione normale dell'acido consta di grammi 63 = 1 equiv. per un litro d'acqua, ogni cent. cubico

del liquore ossalico corrisponderà ad $^{1}/_{1000}$ di equivalente, di biossido di manganese; e 50 cent. cub. corrisponderanno a $^{50}/_{1000} = ^{1}/_{20}$ di equivalente di biossido, ovvero gr: 2,175. — Lo esperimento fassi appunto cadere sopra tal quantità di *Pirolusite*, pesata da un coacervato di pezzi presi nello insieme della massa, affinchè il saggio sia lo esemplare chimico della partita.

È quasi superfluo dire che occorre avere previamente disseccata la polvere del minerale a + 120 gradi (1) e che dalla polvere così asciutta prenderassi il peso sopra indicato, il quale è una fraziene definita dello equivalente, del biossido.

Fa d' uopo graduare la soluzione del permanganato di cui dovremo servirci per valutare l'acido ossalico residuale.

Supponiamo che lo esperimento, ci abbia condotto ai resultati seguenti cioè:

Permang: potas: Cent: Cub: 10 = *C: C:* 2,5 *Soluz: Ossalica*
Permang: potas: Cent: Cub: 1 = » 0,25 *Soluz: Ossalica*

Esempio del Saggio

Grammi 2,178 della pirolusite commerciale polverizzatissima venne introdotta con 50 cent: cub: della soluzione ossalica in un matraccio, insiememente a 5 cent: cub: d'acido solforico concentrato, ed il misto agitato, e quindi lasciato fintantochè la scomposizione fosse completa. Il liquido resultante era (per ipotesi) così chiaro da non velare punto il colore della soluzione permanganica, e supponiamo non facesse d' uopo filtrarla.. (2) — Diluita la soluzione con acqua stillata fino a ridurne il volume a 300 cent: cub:, lo esperimento cadde su 100 cent: cub:, ed occorsero a determinare la incipiente colorazione del

(1) Se si oltrepassasse la temperatura di + 150 si eliminerebbe una parte dell'acqua di combinazione della *Manganite* o *Acerdesio* = $Mo^2O^3H^2O$ che esiste frequentemente nei manganesi naturali. — L'acerdesio consta di circa Manganese 63; — Ossigeno 31, 60; — Acqua 5, 40. — In alcuni esemplari havvi pur molto ferro.

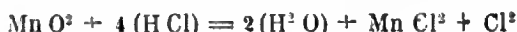
(2) La presenza del sesquiossido di ferro nel minerale, potrebbe rendere la soluzione di color bruno o rossiccio, per mistione dell'ossido sospeso, ed in tal caso occorre filtrare.

misto, 2 c: cub: di permanganato Un secondo saggio di 100 c: c: richiese di permanganato c: c: 6,3; e la media fu dunque = 6,25. — Tal quantità moltiplicata per 3 = 18,75 c: c: i quali moltiplicati pel fattore 0,25 onde ridurli in quantità d'acido ossalico, rispondono a c: c: 4,68 d'acido ossalico normale, e questo dedotto dalla quantità primitiva della soluzione impiegata = 50 cent: cub: lascia 45,32 c: c: = 90,64 per 100 di puro perossido di manganese.

I resultati di questo metodo, come già quelli del precedente possono ritenersi come esattissimi.

Metodo del Cloro svolto

Poichè ci proponiamo nei saggi del commerciale manganese, di determinare la quantità del cloro che un ossido dato valė a fornire, quando si scalda con l'acido cloroidrico concentrato, così può condursi il saggio di questo prodotto a darci direttamente la cognizione richiesta:



$$MnO^2 + 4(HCl) = 2(H^2O) + MnCl^2 + Cl^2$$

Grammi 3,98 d'ossido puro forniscono esattamente un litro di cloro gassoso valutato a 0 temper: e sotto la pressione normale di 0,76.

Ora, vi sono due modi di valutare il cloro svolto da questo peso di biossido che vuolsi saggiare, e cioè:

a - **Il Cloro si converte in Ipoclorito di K o Ca**

b - **Il Cloro decompone una soluzione di Joduro potassico.**

Il 1° modo riduce il saggio ad un esperimento di clorometria; — il 2° ci conduce ad una valutazione dello iodio che proporzionatamente è ripristinato dal cloro, il quale è così valutato per equivalenza.

Quando si vuole operare per clorometria, si pesano:

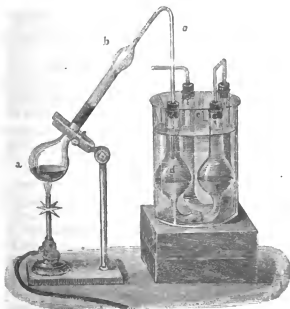
Biossido di manganese del saggio. . . .	*Gram:*	3,98
Acido cloroidrico concentrato.	»	30

ed introdottili l'uno appresso dell'altro in un matraccio munito di un tubo adduttore pei gas, fassi questo pescare in una soluzione diluita di potassa posta in un altro matraccio a collo lungo, e scaldasi il misto. — Il cloro che si svolge converte la soluzione alcalina proporzionalmente in ipoclorito, e quindi allorchè tutto il manga-

nese è disciolto, ed il liquido scolorito o giallastro, si diluisce fino ad 1 litro la soluzione potassica, e fassi il saggio clorometrico mediante l'acido arsenioso, siccome altrove si nota. *(Vedi pag. 740).*

Se l'analisi volumetrica mostra che la soluzione alcalina contiene per ip: 70 per % di cloro, ciò vuol dire che il biossido di manganese contiene effettivamente p. 70 per % di pura pirolusite.

L'altro modo della valutazione mediante lo jodio, si pratica operando sopra *Gr*: 0,4 *di Manganese* in finissima polvere la quale introdotta in un piccolo apparecchio rappresentato dalla figura che qui si disegna, trattasi con



dell'acido cloroidrico fumante procurando che il cloro che si sviluppa e che passa a traverso la soluzione dello joduro potassico, punto non se ne dissipi (1).

(1) In vece di questo apparecchio puossi fare uso dell'altro delineato a pagina 773. *(Vedi).*

La soluzione dello joduro potassico è preparata con p. 1 di joduro in p. 10 d'acqua. Tal soluzione non deve colorirsi in bruno immediatamente per l'aggiunta dell'acido solforico diluito, o dell' acido cloroidrico.

Cessato lo svolgimento del cloro, la questione analitica è ridotta a conoscere la quantità dello jodio che il cloro ha liberato. In ultima espressione 1 equivalente di cloro, corrisponde ad 1 equivalente di jodio, e conseguentemente ad 1 equiv: di biossido. ($127 : 87 :: 100 : x = 68,5 = MnO^2$)

FERRO — E FERRUGINOSI

FERRO METALLICO. — **Simbolo Fe** — **Peso atomico 56.**

Bianco argenteo, granulare o lamelloso — cristallizzabile in ottaedri, o in cubi.

Densità = 7,8439 — duttilissimo — tenace — attraibile dalla calamita — fusibile a + 158 del pir: = 1530 del termometro a aria — ossidabilissimo — inalterabile nelle soluzioni alcaline, ed in quelle boracifere. — Solubile negli acidi con svolgimento d' idrogeno.

Il ferro ha due distinte atomicità in virtù delle quali è radicale di due diversi ordini di composti cioè, *ferrosi*, e *ferrici*. Nei primi, cioè nei ferrosi, l' atomo di questo metallo è semplicemente diatomico; e nei secondi un aggruppamento permutabile di due atomi, compone una molecola = Fe^2 nella quale ogni atomo del ferro apparisce tetratomico; peraltro delle 8 complessive polarità chimiche di questa molecola, 2 si neutralizzano intimamente tra loro, per cui il gruppo Fe^2 è esatomico. — Ecco la serie dei principali composti del ferro riferibili a cosiffatta duplice atomicità:

Composti ferrosi		**Composti ferrici**	
Cloruro ferroso. .	$Fe Cl^2$.	**Percloruro di ferro** .	Fe^2Cl^6
Joduro ferroso .	$Fe I^2$	**Perjoduro (?)**. . . .	Fe^2I^6
Protossido di ferro	$Fe O$	**Sesquiossido di ferro**	Fe^2O^3
Idrato ferroso . .	$Fe (H^2O^2)$	**Idrato ferrico**. . . .	$Fe (O^6H^6)$
Solfuro ferroso. .	$Fe S$	**Solfuro ferrico** . . .	Fe^2S^3
Sali ferrosi. . . .	Fe,SO^4	**Sali ferrici — Es:**	$Fe^2 (SO^4)3$

Questi due ordini di sali presentano sotto la influenza dei reagenti, caratteri specialissimi e diversi, pei quali puossi affatto l'una categoria dall'altra differenziare.

L' *Acido cloroidrico* e l'*Acido solforico* diluiti sciolgono il ferro salificandolo in cloruro ferroso o in solfato parimente ferroso, con svolgimento d'idrogeno.

L' *Acido azotico* scioglie a caldo il ferro salificandolo in azotato di sesquiossido.

L' *Acqua regia* lo riduce in cloruro ferrico o percloruro.

Sali ferrosi e Reagenti

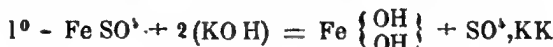
Generalità — ed Esperienze

Oltre gli ossidi del ferro summentovati havvene due altri i quali non sono basi-saline, e corrispondono nella loro costituzione alle formule seguenti, cioè:

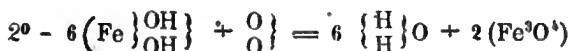
L' Ossido di ferro magnetico . $= Fe^3O^4 = \left\{ \begin{matrix} Fe^2 \\ Fe \end{matrix} \right\} O^4$

L' Anidrido ferrico. . . . $= Fe\,O^3$ **Ac: ferrico**

L' ossido ferroso non è conosciuto allo stato libero. — Quando si precipita un sale ferroso con la potassa caustica si ottiene un idrato ferroso bianco, estremamente alterabile all' aria per rapidissima ossidazione.



$$1^0 - Fe\,SO^4 + 2(KO\,H) = Fe \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right\} + SO^4,KK$$



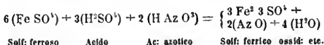
$$2^0 - 6\left(Fe \left\} \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right\}\right) + \left. \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right\} = 6 \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O + 2\,(Fe^3O^4)$$

Convertesi adunque in ossido ferroso-ferrico magnetico. All' ossido ferroso corrisponde la costituzione dei sali ferrosi, ai quali appartengono i seguenti caratteri e reazioni.

I sali ferrosi sono bianchi se anidri, ma han color verde azzurrognolo, o verde smeraldo quando sono disciolti, o contengono acqua di cristallizzazione. Calcinati fortemente si residuano in sesquiossido rosso bruno perdendo l'acqua e l' acido. Solidi o sciolti assorbono essi l' ossigeno atmosferico, ed ingialliscono. La ossidazione procede più rapida assai nelle soluzioni, così che si separa un sesquisale basico, mentre il liquido contiene misti un sale ferroso ed un sale di sesquiossido.

La conversione dei sali ferrosi in ferrici può rapidamente effettuarsi per opera dell' acido azotico alla temperatura dell' ebollizione, ovvero anco a freddo dal cloro, dall' acido ipocloroso, ovvero dall'acido cloroidrico con l' aggiunta del clorato di potassio a poco a poco.

L' azione dell' acido azotico, che spesso è utilizzata nelle ricerche analitiche, ha per effetto di superossidare il ferro, ed il resultante sesquiossido essendo esatomico, esige una ulteriore quantità di acido solforico per salificarsi. La reazione si esprime nel seguente modo, cioè:



$$6\,(Fe\,SO^4) + 3(H^2SO^4) + 2\,(H\,Az\,O^3) = \begin{cases} 3\,Fe^2\,3\,SO^4 + \\ 2(Az\,O) + 4\,(H^2O) \end{cases}$$

Solf: ferroso — Acido — Ac: azotico — Solf: ferrico ossid: etc.

Il 1° effetto determinato dall' acido azotico sopra le soluzioni de' sali ferrosi è quello di imbrunirle intensamente, a cagione dell' ossido nitrico che si discioglie nel sale ferroso non ancora superossidato (forse a $2\,Fe\,SO^4 + Az\,O$); la ebollizione, e l'aggiunta di quantità successive d' acido azotico completano lo accennato trasmutamento, e la soluzione diventa rossigna perdendo affatto l'ossido azotico sciolto. Egli è evidente che il diverso grado di saturabilità del sesquiossido di ferro che vassi formando, esige l' aggiunta di una proporzionale quantità d' acido solforico senza di che precipiterebbesi del sesquisolfato.

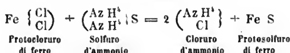
La *Potassa caustica* (idrato potassico), e l'ammoniaca precipitano (come vedemmo) dalle soluzioni ferrose, lo idrato di protossido bianco voluminoso, alterabilissimo, invalutabile. Tale idrato si scioglie nel cloruro d'ammonio, e quindi l'ammoniaca non precipita le soluzioni ferrose, se esse contengano una certa quantità di cloruro d' ammonio.

I *Carbonati alcalini*, ed i *Fosfati* producono nelle soluzioni dei sali ferrosi un precipitato bianco di carbonato o fosfato ferrosi, e l' uno e l'altro sommamente alterabili a contatto dell' aria atmosferica.

L' *Acido ossalico* precipita dalle soluzioni sovraccennate un ossalato ferroso giallo, insolubile in un eccesso del reagente, solubile nell'acido cloroidrico.

Il *Solfido idrico* non precipita punto le soluzioni ferrose, vuoi neutre, o acide; solamente lo acetato ferroso è precipitato, ma peraltro imperfettamente, dal solfido idrico.

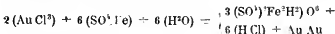
Il *Solfuro d'ammonio* (come tutti i solfuri alcalini) precipita le soluzioni ferrose in solfuro minore nero.



$$Fe \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \right) + \left(\begin{matrix} Az\,H^4 \\ Az\,H^4 \end{matrix} \right\} S = 2 \left(\begin{matrix} Az\,H^4 \\ Cl \end{matrix} \right\} + Fe\,S$$

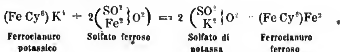
Questo solfuro è insolubile in un eccesso del reagente, ammenochè la soluzione non contenga copia di carbonato di sodio, nel quale caso alcun poco si scioglie. — Non lo disciolgono nè gli alcali, nè i solfuri alcalini. — Nelle soluzioni diluitissime, il solfidrato d'ammonio non precipita di subito il solfuro ma colorisce il liquido in verde. — Col tempo finalmente il solfuro nero di ferro si separa. Rapidamente assorbe l' ossigeno dall' aria, perlochè debbesi lavare con acqua disaereata per ebollizione, e contenente alcune poche goccie di solfuro d'ammonio. — L'acido cloroidrico di subito lo discioglie svolgendosi del solfido idrico, ed il ferro convertendosi in protocloruro.

Il *Tricloruro d' oro* e lo *Azotato d'argento* sono scomposti dai sali ferrosi (solfato ferroso), e l' oro o argento si precipitano in stato metallico.



$$2\,(Au\,Cl^3) + 6\,(SO^4\,Fe) + 6\,(H^2O) = \left\{ \begin{matrix} 3\,(SO^4)^2Fe^2H^2)\,O^6 + \\ 6\,(H\,Cl) + Au\,Au \end{matrix} \right.$$

Il *Ferrocianuro di potassio* (Prussiato giallo) precipita le soluzioni ferrose in bianco di Ferrocianuro ferroso, giusta la seguente equazione:



$$(Fe\,Cy^6)\,K^4 + 2\left(\begin{matrix} SO^2 \\ Fe^2 \end{matrix} \right\} O^2 \right) = 2 \left(\begin{matrix} SO^2 \\ K^2 \end{matrix} \right\} O^2 + (Fe\,Cy^6)Fe^2$$

Il ferrocianuro ferroso che si precipita difficilmente è affatto scevro di alcuna colorazione azzurrognola; infatti a contatto dell' aria si converte ben presto in un miscuglio di blù di Prussia e di sesquiossido di ferro. (*Vedi*).



$$6\,(Fe\,Cy^6\,Fe\,K^2) + O^3 = Fe^{17}Cy^{18} + 3\,(Fe\,Cy^6K^4) + Fe^2O^3$$

Il *Ferricianuro di potassio* precipita immediatamente le soluzioni ferrose in blù di Prussia, o ferricianuro ferrico, giusta la reazione: $(Fe^2Cy^{12})\ Fe^3 + x\ H^2O$ (blù di Turnbull).

Questi precipitati prodotti dai reagenti ferrocianidi sono insolubili nell'acido cloroidrico. — Vedemmo già che il ferrocianuro ferroso bianco mutasi a contatto dell'aria in un prodotto che si inazzurra di grado in grado. Questo cambiamento è indotto del resto in modo rapido dagli agenti di ossidazione, per es: il cloro.

La potassa e in generale gli ossidi alcalini decompongono questi cianuri ferrosi o ferrici, cianurandosi il potassio, il sodio, etc:, e separandosi dell'idrato ferroso nel 1° caso, e nel 2° dello idrato ferrico. Le sopraccennate precipitazioni non si verificano nei liquidi alcalini.

Il *Solfocianuro di potassio* non produce alcuno effetto nelle soluzioni ferrose, se queste non contengano tracce comecchè lievi di sale ferrico, lo che difficilmente si vede.

Il *Carbonato di barite*, eccetto che col solfato ferroso, non produce precipitazione alcuna coi sali ferrosi. — Per converso decompone a freddo completamente le soluzioni ferriche, separandone il sesquiossido idrato, misto ad un sale basico.

Tali sono le reazioni caratteristiche dei sali ferrosi; veggansi adesso quelle delle soluzioni ferriche, o riferibili al sesquiossido.

Soluzioni ferriche e Reagenti

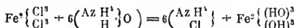
Esperienze

Il *Sesquiossido di ferro* puossi ottenere precipitando con l'ammoniaca un sale ferrico, ed il voluminoso idrato che si precipita scaldando a moderata temperatura. — È polvere di color rosso bruno che riscaldata a bianchezza in parte si disossida; e si riduce in ossido ferroso-ferrico $= Fe^3O^4$. — Quando l'ossido ferrico ha subìto un forte riscaldamento difficilmente si scioglie negli acidi, i quali nelle normali sue condizioni convertonlo in sale ferrico, (percloruro, solfato, azotato etc: etc:).

Le soluzioni ferriche hanno color rosso-rancio, e reagiscono acidamente sulla carta di laccamuffa. Se contengano alquanto acido libero la lor soluzione è gialla, ma

per riscaldamento rosseggia. — Se facciansi bollire in stato di molta diluzione s' intorbidano separandosene un sale basico che contiene quasi tutto il ferro.

La *Potassa*, l'*Ammoniaca*, ed in generale gli alcali caustici producono nelle soluzioni ferriche un voluminoso precipitato di idrato ferrico rosso bruno, insolubile in un eccesso dei reagenti, ed insolubile eziandio nei sali ammoniacali.



$$Fe^2\left\{\begin{matrix}Cl^3\\Cl^3\end{matrix}\right. + 6\left(\begin{matrix}Az\,H^4\\H\end{matrix}\right\}O\Big) = 6\left(\begin{matrix}Az\,H^4\\Cl\end{matrix}\right\} + Fe^2\left\{\begin{matrix}(HO)^3\\(OH)^3\end{matrix}\right.$$

Perclor: ferrico   Idrato ammonico   Clor: ammon: Idrato ferrico

I *Carbonati alcalini* precipitano dalle soluzioni ferriche l' ossido idrato, con svolgimento di acido carbonico. — Siffatto idrato difficilmente si discevera per lavacri dall' alcali precipitante, per cui non puossi il ferro valutare con esattezza dal sesquiossido siffattamente ottenuto.

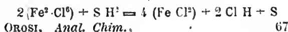
Gli acidi organici fissi, ed anco parecchie sostanze organiche fanno impedimento alla precipitazione del sesquiossido. Tali, l'acido citrico, tartarico, lo zucchero e simili. Peraltro la presenza di questi corpi non impedisce la precipitabilità del ferro per opera del solfuro d'ammonio.

L'*Ossalato di potassio* precipita dalle soluzioni ferriche un ossalato solubile in un eccesso dell'acido ossalico istesso.

Il *Fosfato* e lo *Arseniato di sodio*, ne precipitano un fosfato ovvero un arseniato ferrico bianco, insolubile nell'acido acetico, solubile nello acetato ferrico o nel cloruro, ovvero anco nell'ammoniaca, se ecceda il fosfato di sodio precipitante.

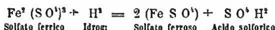
Il *Carbonato di barite* scompone anco a freddo i sali ferrici, precipitandone completamente il sesquiossido di ferro. — Questo reagente baritico vale a separare il ferro da parecchi altri metalli, come vedrassi; (per esempio dall' ossido manganoso, da quello nickelico, da quello di zinco, peraltro fatta eccezione dei solfati).

Il *Solfido idrico* riduce in sali ferrosi i sali ferrici, rendendone torbidiccia e come lattiginosa la soluzione per lo zolfo divisissimo che se ne separa:



$$2\,(Fe^2 \cdot Cl^6) + S\,H^2 = 4\,(Fe\,Cl^2) + 2\,Cl\,H + S$$

L'Idrogeno nascente produce un simile effetto, peraltro senza intorbidamento; così il solfato ferrico è convertito in solfato ferroso, con acido solforico libero:



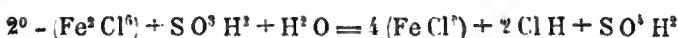
$$Fe^2 (SO^4)^3 + H^2 = 2 (Fe SO^4) + SO^4 H^2$$

Solfato ferrico — Idrog: — Solfato ferroso — Acido solforico

Lo *Zinco metallico* ed anco il ferro, come l'acido solforoso provocano siffatta riduzione dei sali ferrici in ferrosi, ed è la reazione utilizzata spesso nelle determinazioni analitiche del ferro: *(Vedi)*

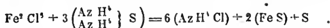


1° - $Fe^2 Cl^6 + Fe = 3 Fe Cl^2$ (Ovv. $Fe^2 Cl^6 + Zn$ etc.



2° - $(Fe^2 Cl^6) + SO^3 H^2 + H^2 O = 4 (Fe Cl^2) + 2 Cl H + SO^4 H^2$

Il *Solfuro d'ammonio, o il Solfidrato* precipitano in nero le soluzioni ferriche, ed il precipitato contiene tutto il ferro in stato di solfuro ferroso, idrato e misto a zolfo libero, in virtù di una riduzione dei sali ferrici in ferrosi.

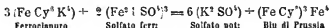


$$Fe^2 Cl^6 + 3 \left(\begin{matrix} Az\,H^4 \\ Az\,H^4 \end{matrix} \right\} S \Big) = 6 (Az H^4 Cl) + 2 (Fe S) + S$$

Il solfuro precipitato è solubilissimo nell'acido cloroidrico, con residuo dello zolfo commisto.

La presenza di sali ammonici nella soluzione, favorisce grandemente la separazione del solfuro ferroso, tanto che mentre le soluzioni dilutissime ferriche (od anco ferrose) non sono che colorite in verde dal solfuro d'ammonio, se il misto contenga copiosamente del cloruro d'ammonio, la precipitazione del solfuro ferroso presto si compie. — Ricordiamo anche una volta che tal solfuro non è solubile punto negli alcali, e non nei solfuri alcalini.

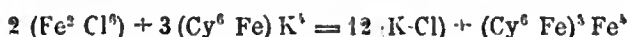
Il *Ferrocianuro di potassio* precipita di subito e caratteristicamente in azzurro i sali ferrici, con formazione del Blu di Prussia, giusta le reazioni seguenti:



$$3 (Fe Cy^6 K^4) + 2 (Fe^2 (SO^4)^3 = 6 (K^2 SO^4) + (Fe Cy^6)^3 Fe^4$$

Ferrocianuro — Solfato ferr: — Solfato pot: — Blu di Prussia

e similmente col percloruro ferrico:



$$2 (Fe^2 Cl^6) + 3 (Cy^6 Fe) K^4 = 12 (K Cl) + (Cy^6 Fe)^3 Fe^4$$

Il *Ferricianuro potassico* non determina effetto sensibile nè colorando, nè precipitando i sali ferrici, se essi sieno perfettamente scevri di sali ferrosi, nella quale concomitanza havvi colorazione intensa in azzurro.

Il *Solfocianato di potassio* (K Cy S) anche nelle soluzioni diluitissime dei sali ferrici produce una colorazione in rosso sanguigno la quale non è distrutta dall'acido cloroidrico, ma sparisce tosto per l'aggiunta del cloruro mercurico, o dell'acido tartarico, o dell'acido fosforico, riproducendosi sebbene con minore intensità per l'aggiunta dell'acido cloroidrico.

Il *Fosfato, o lo Arseniato di Sodio* determinano nei sali ferrici la formazione di un precipitato bianco di fosfato o arseniato ferrico insolubile nell'acido acetico, solubile nell'acetato o nel cloruro di ferro, o nell'ammoniaca, se pur sia presente un eccesso di fosfato di sodio.

Il *Carbonato di Barite* precipita completamente il sesquiossido di ferro dai sali ferrici, a freddo, ed è la reazione utilizzata analiticamente.

Il *Benzoato e il Succinato d'ammoniaca* precipitano totalmente il sesquiossido di ferro nei corrispondenti sali in composti insolubili; non precipitano nè l'ossido ferroso nè l'ossido manganoso, e valgono pertanto siffatti reagenti a separare e valutare quantitativamente il ferro dalle soluzioni neutre, o appena appena ammoniacali.

Tutti i sali del ferro sono ridotti quando si scaldano sul carbone, misti a qualche poco di carbonato di soda. La polvere metallica siffattamente ottenuta, è magnetica. — Proporzionalmente alla quantità del composto ferruginoso commisto, si ottiene col borace alla fiamma più esterna una perla che è gialla o rossa a caldo, e solamente giallastra o incolora a freddo. Nella più interna parte del fuoco del cannello, la perla ha color verde bottiglia. — Simili effetti producons col sale microcosmico.

Valutazione quantitativa del Ferro

Generalità

La grande alterabilità dell'ossido ferroso non permette che si possa in tale stato determinare, se non indiretta-

mente, come vedremo. Vi sono dei composti naturali in cui il ferro ammettesi in tale condizione, ed è perciò che occorre talvolta valutarlo in tal guisa, pur sempre indirettamente.

Del resto, il ferro è sempre ridotto nelle analisi a peso, in sesquiossido, e valutato in tal guisa. Alla soluzione dei composti ferruginosi o ferrici, che l'acqua non scioglie, si procede col trattamento dell' acido cloroidrico, e se occorra mantenere la condizione di composto ferroso in quella parte del minerale che è in tale stato, conviene impedire lo accesso dell'aria, valendosi all' uopo di un atmosfera carbonica.

I *Silicati,* e varj composti naturali del ferro, che pur lo contengono come protossido, non si disciolgono nell'acido cloroidrico, e fa d'uopo fonderli con del carbonato di sodio o di potassio. — Così operando rendonsi bene attaccabili tali composti dall'acido cloroidrico, ma parte del ferro si sesquiossida.

Ancora possiamo provocare il disfacimento chimico dei silicati insolubili, mediante un miscuglio di 2 p: d'acido cloroidrico e di 1 p: d'acido fluoridrico concentrato, operando per digestione dentro una capsula di platino coperta.

Nel semplice trattamento di composti ferrici con l'acido cloroidrico non conviene spingere l'azione del riscaldamento fino alla ebollizione. — L'acido sia concentratissimo, ed il minerale estremamente polverizzato.

Il Ferro allo stato di Sequiossido

Come vedemmo, parecchi composti del ferro possono trovarsi per soluzione nell'acido cloroidrico, in stato di sali ferrosi. — Convertonsi necesseriamente per la valutazione quantitativa in sali ferrici, o si superossidano come suol dirsi previamente. — A tale scopo, si scalda la soluzione cloroidrica ferrosa che vuolsi perossidare, o ridur ferrica, e vi si getta a porzioncelle del clorato di potassa, fintantochè il liquido manda ancora l' odore del cloro, comunque abbia subito una lunga ebollizione.

Puossi arrivare allo stesso intento, facendo passare a traverso il liquido il cloro gassoso in corrente.

Ovvero, puossi ancora al clorato di potassio sostituire l'acide azotico a poco a poco aggiunto alla soluzione ferrosa, scaldata fin verso la ebollizione. Non nuoce un leggiero eccesso dell'acido azotico che rimanga nel misto. — Il colore del liquido che diviene bruno pel primo effetto dell'acido azotico, fassi poi rosso quando la reazione è compiuta.

La superossidazione del ferro nelle soluzioni ferrose puo conseguirsi ancora mediante l'aggiunta del perossido di manganese artificiale, con cui fassi bollire la soluzione cloroidrica fintantochè l'odore del cloro sia dissipato. — Siffatto procedimento, ed eziandio quello del permanganato di potassa come perossidante, è soltanto applicabile nei casi nei quali la valutazione del sesquiossido di ferro vuolsi ottenere volumetricamente.

Data pertanto la soluzione ferrica nelle condizioni sopraenunciate, puossi procedere alla precipitazione del sesquiossido di ferro per via diretta o indiretta, e cioè:

a – **Mediante l'Ammoniaca pura;**
b – **Mediante il Succinato d'ammonio;**
c – **Col Solfidrato d'ammonio;**
d – **Finalmente con lo Acetato di sodio.**

Tra i metodi indiretti, notabile è quello che si pratica mediante il rame come riduttore del cloruro ferrico; — e quello dell' idrogeno solforato, riducente l'ossido ferrico secondo la equazione.



$$Fe^2 O^3 + H^2 S = 2 Fe O + H^2 O + S.$$

Lo zolfo ottenuto asciutto e pesato permette di calcolare il peso del ferro, avvegnachè p. 32 di zolfo corrispondano a 2 atomi di ferro = 112.

a - Mediante l'Ammoniaca

Questo reagente precipita il sesquiossido di ferro idrato dalle soluzioni ferriche, e puo adoperarsi in buono eccesso. — Raccolto il precipitato dopo una leggera ebollizione del misto, ed il riposo, laverassi per decantazione, e finalmente raccoglierassi sopra di un filtro, sul quale

si fa asciugare completamente, per calcinarlo, ed incinerare il filtro. Il riscaldamento non deve essere nè subitaneo nè molto forte. Se il lavacro non fosse stato perfetto, ovvero se del cloruro d' ammonio potesse essere rimasto nel precipitato, parte del ferro potrebbe dissiparsi in cloruro volatile.

Composizione	*Ferro.* . .	P: 70.	. $Fe^2 = 112$	160
	Ossigeno. .	» 30.	. $O^3 = 48$	

Quando per la precipitazione facciasi uso di idrato potassico, e non già d' ammoniaca, come qualche volta è pur necessario, in tal caso l'ossido ferrico sempre conserva delle tracce sensibili dell'alcali fisso, e quindi fa d' uopo novellamente scioglierlo nell'acido cloroidrico, e come fu detto precipitarlo con l'ammoniaca.

b. - Mediante il Succinato d'Ammonio

Questo modo di precipitazione è convenientissimo, specialmente qnando si tratta di separare il ferro dal manganese. — Le condizioni della buona condotta di questo metodo sono le seguenti, cioè:

1° - Conviene che tutto il ferro sia sesquiossido; (1)
2° - Che la soluzione sia appena appena ammoniacale.

La precipitazione si opera mediante il succinato d'ammoniaca disciolto, che si aggiunge al liquido ferrico previamente neutralizzato con ammoniaca, tanto che appena abbia incominciato a formarsi un segno di permanente precipitazione. — Si opera a caldo, ed il succinato si raccoglie sopra di un filtro, sul quale si lava con acqua fredda in principio, e quindi con acqua ammoniacale calda, poi si dissecca e per calcinazione si sesquiossida.

I lavacri con l' ammoniaca tendono ad eliminare la maggior parte dell'acido succinico dal precipitato, onde non possa avvenire nel successivo affuocamento dell'ossido, alcuna riduzione per opera dell'acido organico.

(1) Esprimendoci in tal guisa intendiamo soltanto di significare la condizione di *Sale ferrico*, e non di un composto contenente sesquiossido come radicale.

c - Col Solfidrato d'ammoniaca

Data una soluzione ferrica contenente pur anco potassa, soda, calce, e terre alcaline in generale, ed eziandio materie organiche impedienti la precipitazione del sesquiossido mediante l'ammoniaca, l'uso del solfidrato d'ammonio giova egregiamente allo intento della separazione, sia pure il ferro in stato di sale ferroso, o ferrico, o misto di entrambi.

Aggiungerassi al liquido un poco di ammoniaca, e successivamente del solfidrato, e così avrassi il ferro precipitato tutto in solfuro che debbesi raccogliere sopra di un filtro. Se il liquido che passa fosse verdastro, converrebbe sottoporlo alla ebollizione per determinare la separazione completa del solfuro di ferro. — La presenza di un poco di cloruro d'ammonio favorisce la separazione dell'idrato solfureo. — Il quale lascerassi depositare nel recipiente nel quale formasi, riempiendo questo d'acqua disaereata ed abbandonandolo al riposo in un ambiente caldo. Il liquido che sovrasta al precipitato, dee contenere un qualche eccesso del solfuro ammonico, ed in condizioni normali sarà limpido, giallognolo e non punto verdastro.

Decantato il liquido limpido dallo idrato di solfuro raccolto, questo potrassi lavare con acqua contenente alcun poco di cloruro d'ammonio, e di solfidrato ammoniacale, così di volta in volta diminuendo nelle acque dei lavacri il cloruro d'ammonio fino a sopprimerlo affatto, non però il solfuro ammonico, del quale le acque dei lavacri dovranno sempre contenere alcun poco.

Il Solfuro così lavato introdurrassi dentro una capsula ed ivi si tratterà con acido cloroidrico, pur riscaldando tanto che il solfuro si sciolga, ed il solfido idrico completamente sia eliminato. Filtrata la soluzione, convertirassi il cloruro ferroso in sale ferrico, mediante il clorato di potassa, ovvero l'acido azotico, per quindi precipitarne il ferro in sesquiossido valutabile come dicemmo *(Vedi)*.

d - Con lo Acetato di Sodio

Vedemmo già che i Sali ferrici misti a dello acetato di sodio, dan luogo alla formazione di un acetato ferrico,

il quale sottoposto alla ebollizione più o meno prolungata si decompone in idrato ferrico, ed in acetato estremamente basico, che si precipitano insieme, tanto che non rimane nel liquido traccia del ferro. Puossi rapidamente effettuare ed in modo completo una tale separazione, neutralizzando con della soda il liquido, aggiungendo quindi alcuni cristalli di acetato sodico o di formiato, e facendo bollire il miscuglio. Il sesquiossido di ferro si precipita come dicemmo, ma poichè potrebbe essere commisto ad alcun poco dell'alcali precipitante, così fa d'uopo novellamente scioglierlo nell'acido cloroidrico, e precipitarlo con l'ammoniaca.

Se il misto contenesse dell'acido fosforico, questo sarebbe intieramente precipitato in condizione di fosfato ferrico; ed è appunto in tal guisa che ottiensi la separazione dell'acido fosforico nelle investigazioni qualitative *(Vedi a pag: 713)*. — La successiva separazione dell'acido fosforico dal precipitato complesso, può conseguirsi facendolo digerire nel solfuro d'ammonio, pel quale il ferro si converte in Solfuro insolubile, e l'acido fosforico in fosfato solubilissimo.



Tra i metodi che qualificammo come indiretti per la valutazione del ferro, quello del rame merita una speciale considerazione per parte dello studioso. — Infatti, il rame reagendo sopra il cloruro ferrico, lo converte in cloruro ferroso, clorurandosi il rame stesso a misura:

$$Fe^2\,Cl^6 + 2\,Cu = 2\,Fe\,Cl + Cu^2\,Cl^4$$

Il Rame di per se stesso non reagisce sull'acido cloroidrico, e quindi operata la soluzione del minerale ferruginoso mediante l'acido cloroidrico bollente, trasformerassi il cloruro ferroso resultante in cloruro ferrico mediante il cloro in corrente, ovvero il clorato potassico, ma non già l'acido azotico; poi si diluisce con dell'acqua bollente, e senza che sia necessario filtrare, vi si introduce una ben forbita lamina di rame, priva affatto di ferro e pesata (6 o 7 volte il peso presunto del ferro). — Immer-

gerassi il rame completamente nel liquido, e si farà bollire la soluzione aggiungendo al collo del matraccio un tubo di vetro alquanto affilato, perchè la influenza dell' aria sia pressochè eliminata, ed il vapore che si solleva si condensi ed in gran parte ricada. — Il liquido diventa cupamente bruno in principio, poi si rischiara fino a divenir verde pallido. Si chiude allora il tubo con un poco di cera, e quando il matraccio è freddo, si riempie d'acqua calda, poi si decanta la massa del liquido, si sostituisce con nuova acqua tanta da lavar bene la lamina del rame, che si deterge ancora con acido cloroidrico debole, finalmente con l'acqua, e poi si asciuga senza stropicciamento e si pesa. — La perdita del peso fornisce la quantità del ferro indirettamente, inquantochè per ogni atomo di rame che siasi disciolto, uno ve n' era di ferro, e conseguentemente:

P: 1 *di Rame metallico sciolto è* = P: 0,883 *Ferro*

Metodi Volumetrici

I metodi volumetrici sono applicabili alla determinazione del ferro, trovisi esso nelle soluzioni preparate all'analisi in condizione di sale ferroso, o ferrico — Il resultato analitico puo darci a seconda del metodo praticato:

1° – Il Ferro complessivamente contenuto;
2° – Il Ferro come protossido — (sali ferrosi);
3° – Il Ferro come sesquiossido, distintamente.

a. - Quando non ci curiamo di conoscere in quale condizione il ferro si trova nel composto che sottoponiamo all' analisi, ma piuttosto la complessiva sua quantità, altro non occorre di fare, se non che sciogliere il minerale proposto nell'acido cloroidrico, e procurare che il ferro tutto, se pur ve n'era in stato di sesquiossido, o se formossi nell'atto della soluzione, passi allo stato di sale ferroso — Sovra esso cade lo esperimento volumetrico.

b. - Se poi convenga valutare la quantità del protossido normalmente esistente nel composto preso ad esaminare, in tal caso debbesi procurare che tale si mantenga nell'atto della sua soluzione — *(Vedi in appresso).*

c. - Finalmente, quando si voglia distintamente conoscere la respettiva proporzione degli ossidi ferroso, e ferrico d' un composto, determinasi in prima la quantità del protossido; — quindi sopra un'altra porzione del minerale determinasi la quantità conplessiva del ferro, e da questa totale quantità deducendo la prima, ottiensi per differenza il contenuto sesquiossldo.

Il reagente per eccellenza lodevole, è il *Permanganato potassico.* — Di questo sale vedrai la descrizione a pag: 561 e seguito, ove pure son dati i modi della graduazione volumetrica.

Nel caso che ci occupa, cioè della valutazione del ferro, ricordiamo intanto che data una soluzione di protossido di ferro, se vi si versa goccia a goccia una soluzione di permanganato, il ferro immantinente superossidandosi a spese del permanganato, grado a grado che se ne versa lo discolora, finchè poi giunge un punto in cui una sola goccia di permanganato basta a colorire in vago ametista la soluzione, ed è questo il segno della fine della esperienza.

Il *Permanganato essendo* = $Mn^2O^8K^2$ (la molecola è = 316) cede 5 atomi d'ossigeno per trasformarsi in ossido di potassio, ed in protossido di manganese, che si uniscono entrambi allo eccesso dell'acido esistente nella soluzione. — Pertanto, poichè 1 solo atomo d'ossigeno basta a trasformare 2 molecole di ossido ferroso 2 (Fe O) in sesquiossido (Fe^2O^3), così, 1 molecola di permanganato = in peso a grammi 316 (O^5) converte 10 molecole, ovvero 720 gr: di protossido di ferro, corrispondenti a Grammi 560 di ferro metallico — Riassumendo;

Permanganato	*Gr.* 316	=	1	*molec:*
Corrisponde a Protossido di ferro.	» 720	=	10	*molec:*
Idem a Ferro metallico . . .	» 560	=	10	*atom:*

Il permanganato di potassa si trova facilmente puro e cristallizzato, talchè potrebbesi direttamente sciogliere 1 equivalente, ovvero Gram. 158 in 1 litro d'acqua, e della soluzione valersi volumetricamente. — Ma conviene per maggiore esattezza, sciogliere una quantità alcun poco maggiore, e graduarla, o mediante il ferro puro, ovvero come già altrove esponemmo col solfato doppio di ferro e d'ammonio.

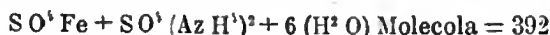
Adoperando il ferro scioglierassi:

Filo di ferro da clavicembalo. . .	*Grammi* 2,8
Acido doroidrico concentrato . . .	*Cent: Cub*: 25

Il peso del ferro corrisponde ad $^1/_{10}$ di equivalente, ovvero $^1/_{20}$ d'atomo. — Compiuta la soluzione diluirassi fino al volume di 1 litro, e sovra essa, o meglio sopra una decima parte si verserà la soluzione permanganica mediante un beccuccio graduato a cent: cub: e decime parti. Se per esempio fossero occorse alla produzione del colore roseo 40 divisioni del tubo graduato, riterrassi che ogni divisione corrisponde a grammi 2, $^8/_{40}$ di ferro puro.

I saggi analitici si instituiscono quindi sopra un tal peso del minerale.

L'uso del *Doppio solfato di ferro e d'ammonio* è più assai opportuno. Ricordiamo che questo sale corrisponde alla composizione seguente, cioè:



$SO^4Fe + SO^4(AzH^4)^2 + 6(H^2O)$ Molecola = 392

Ferro metallico contenuto, $^1/_7$ = 56

La soluzione graduale si prepara pertanto sciogliendo:

Solfato doppio di Ferro o d'ammonio.	*Grammi* 19,6
Acqua stillata quanta occorre. . .	*Cent: Cub*: 100
Ferro metallico contenuto	*Grammi* 2,8

Talchè adoperando siffatto sale nelle proporzioni accennate, egli è come se lo esperimento cadesse sopra grammi 2,8 di ferro puro.

Tuttociò premesso, procederassi all'analisi nel modo seguente. — Si pesano del minerale proposto gr: 2,8 e si disciolgono in circa 30 cent: cub: d'acido cloroidrico concentrato, operando in un matraccio della capacità di 1 litro all'incirca. — Si scalda se faccia d'uopo, e non si filtra il residuo insolubile silicioso e argilloso che ordinariamente rimane. — Soltanto importa ridurre il sale ferrico per avventura formatosi o preesistente, in sale ferroso, e ciò si ottiene aggiungendo al liquido acido una laminetta di zinco scevra di ferro, e mantenendovela fintantochè il liquido sia divenuto di color verde pallido.

Decanterassi la soluzione tutta dallo zinco eccedente, si laverà la lamina, e le acque dei lavacri si uniranno al liquido primitivo.

Il quale deve essere acido assai, perchè lo eccesso dell'alcali del permanganato possa neutralizzarsi nell'atto dello esperimento, e perchè il protossido di manganese possa rimanere pur esso disciolto mentre che vassi formando. — In liquidi non fortemente acidi, potrebbesi separare del sesquiossido bruno di manganese che turberebbe la necessaria trasparenza del liquido.

Un'altra precauzione conviene osservare, cioè che comunque acido il liquido, pure non deve essere nè caldo nè concentrato, affinchè non si sviluppi del cloro; — e vuolsi ancora evitare la concomitanza dell' acido azotico, avvegnachè sia esso pure ossidante, ed i suoi vapori nitrosi valgano a decomporre il permanganato.

Il saggio sopra la soluzione ferruginosa nelle condizioni accennate si pratica con grande esattezza di resultati, e speditamente. — Il numero dei cent: cub: della soluzione permanganica adoperata per ottenere la colorazione ametistina, o rosea, esprime direttamente la quantità del ferro contenuta nel minerale.

Nè fanno ostacolo alla eccellenza di questo metodo i sali di zinco, nè i manganosi, essendo le soluzioni molto acide, e diluitissime. — Se si dubitasse che pur del rame, o dello arsenico esistessero nel minerale ferruginoso, e quindi nella soluzione, dovrebbersi previamente precipitare mediante lo zinco immerso in lamina nel liquido acido assai.

Valutazione distinta del Protossido dal Sesquiossido

Esercizio.

Il permanganato non reagisce sopra i sali ferrici; conseguentemente, dato che il minerale proposto contenesse del protossido di ferro, e del sesquiossido, e l'uno si volesse distintamente valutare dall' altro, converrebbe disciogliere il peso suddetto del minerale polverizzatissimo, nell' acido cloroidrico, e ferme stanti tutte le sopra enunciate precauzioni dovrebbesi cimentare con la solu-

zione del permanganato il liquido ferruginoso, acido, e naturalmente misto di sale a protossido, e a sesquiossido.

Il 1° saggio indica direttamente la quantità del ferro in condizione di protossido. — Ora, se si disciolga un peso eguale del minerale ferruginoso nell' acido cloroidrico, e si riduca il contenuto sale ferrico in sale ferroso mediante lo zinco metallico, come di sopra accennammo, e facciasi sul nuovo liquido acido un successivo saggio mediante il permanganato, avrassi da esso la totalità del ferro contenuto nel minerale, e quindi lo eccedente peso riscontrato nello esperimento secondo, di fronte al primo, indica il peso del ferro preesistente allo stato di sesquiossido. — Possono per esempio i resultati della esperienza significarsi in tal guisa.

Protossido di ferro	P: 28,08	per 100
Sesquiossido di ferro . . .	» 63,20	
Ganga silicea	» 8,72	

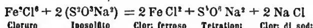
Questo modo di analisi volumetrica mediante il permanganato potassico, è applicabile a tutti i composti ossigenati del ferro solubili nell' acido cloroidrico fumante. In generale, questi composti polverizzati finissimamente si prestano al trattamento dell'acido cloroidrico fumante, che basta scaldarvi a contatto non peraltro alla temperatura dell' ebollizione. — Le scorie delle fucine del ferro, che spesso occorre analizzare relativamente al ferro che possono contenere, e che constano per lo più di silicati di calce, di magnesia, di ferro, e di manganese, trattansi a peso di 1 grammo in stato di grandissima tenuità con l'acido cloroidrico concentrato, e quindi si evapora la soluzione a secchezza per rendere insolubile la parte silicea; — si ridiscioglie il ferro nell' acqua acidulata d' acido cloroidrico, si disclorura mediante lo zinco metallico il percloruro di ferro per avventura formatosi, e finalmente, si dosa il ferro mediante il permanganato come dicemmo.

Mediante lo Iposolfito di Soda

Esercizio

Questo metodo si applica sopra le soluzioni ferriche, e segnatamente del percloruro in soluzione acetica, o

cloroidrica non dilutissima, e si fonda sopra la reazione seguente, cioè:



$$Fe^2Cl^6 + 2\,(S^2O^3Na^2) = 2\,Fe\,Cl^2 + S^4O^6\,Na^2 + 2\,Na\,Cl$$

Cloruro Iposolfito Clor: ferroso Tetration: Clor: di sod:

Vi si procede aggiungendo dello acetato di soda alla soluzione del cloruro ferrico, e quindi dell'acido cloroidrico diluito, quanto fa d'uopo a far disparire la colorazione rossa propria dello acetato di ferro, poi vi si unisce uno eccesso di soluzione normale di iposolfito di soda il quale colorisce il miscuglio in violetto. Trattasi allora di valutare volumetricamente con la soluzione dello jodio la quantità eccedente dello iposolfito versato, e questo si ottiene nei modi che precedentemente esponemmo. — Date pertanto le condizioni ivi enunciante, puossi fondare il calcolo sopra i seguenti pesi di equivalenza.

1° –	*Jodio (in soluzione normale)* .	*Grammi*	127
	Iposolfito cristallizzato . . .	»	248
2° –	*Cent: cub: 1 soluzione jodica* .	»	0,0127
	Iposolfito cristallizzato. . . .	»	0,2480

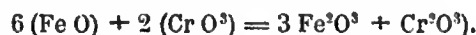
Come dicemmo, questo modo d'analisi è applicabilissimo purchè la soluzione ferrica non sia troppo diluita.

Gr: 0,00012 di Ferro almeno per 1 c: c: di soluzione.

Metodo del Bicromato di Potassa

Esercizio

Sotto la influenza dell'acido cloroidrico, il bicromato di potassa può cedere 3 atomi di ossigeno, che possono essere volti ad ossidare il ferro esistente in una soluzione cloroidrica, come sale ferroso. Per esempio:



$$6\,(Fe\,O) + 2\,(Cr\,O^3) = 3\,Fe^2O^3 + Cr^2O^3).$$

Infatti, data una soluzione di cloruro ferroso, se in questa si versi a goccia a goccia una soluzione di bicromato di potassa, il sale ferroso trasmuterassi in cloruro ferrico, e la soluzione quasi incolora dapprima, assumerà color verde pallido di sesquiossido cromico, che si incu-

pisce di più in più col procedere della esperienza. — Hassi contezza della fine della trasformazione toccando con una bacchetta bagnata del liquido misto, un poco di prussiato rosso di potassa, *(ferricianuro)* disteso sopra un piattello di porcellana. Se tuttavia rimanga nella soluzione traccia alcuna di sale ferroso,non ancor trasmutato dal bicromato, il reagente cianurico colorirassi in azzurro più o meno intenso. — La superossidazione del ferro è compiuta, quando più non si manifesta colorazione in turchino, ed è la reazione tanto sensibile che ben si coglie il suo compimento a questo manifestissimo segno

Il bicromato potassico deve essere puro, e deve aver subìto un principio di fusione cui si assoggetta dentro un crogiuolo di platino; quindi si getta sopra dei pezzi di porcellana, dai quali dopo il raffreddamento si toglie e si conserva per gli usi. Di tale reagente fannosi due soluzioni normali, cioè:

Soluz: n° 1	*Bicromato*	*Grammi* 8,785	1 Litro
	Acqua distillata . .	*Litri* 1	
Soluz: n° 2	*Soluzione n° 1* . .	*Cent: cub:* 100	1 Litro
	Acqua distillata . .	» 900	

ovvero a volume esatto di 1 litro per ciascuna soluzione.

Soluz: Cent: cub: 100 = . . .	*Grammi* 0,01	di Ferro
Soluz: Cent: cub: 100 = . . .	» 0,001	

Pratica del processo

Ridotto in polvere sottilissima il minerale, ovvero tagliato in minuti pezzi lo esemplare metallico, se ne pesano esattamente grammi 1,050, ed introdottolo in un lungo tubo da saggi, ovvero in un matraccetto a lungo collo, si discioglie nell' acido solforico diluito o nell'acido cloroidrico. Compiuta la soluzione, vi si aggiungono 100 cent: cubici di soluzione di bicromato di potassa n° 1, corrispondente a grammi 0,8785 di bicromato. — Questa quantità è esattamenle bastevole a superossidare 1 grammo di ferro metallico puro. — Quindi vi si aggiunge a goccia a goccia mediante un beccuccio graduato la soluzione decimale (n° 2) del bicromato di potassa, fintantochè una goccia del liquido misto, posto a contatto del prussiato rosso di

potassio, più non produca appunto colorazione alcuna in azzurro. — I dati numerici della equivalenza in ferro metallico delle soluzioni cromatiche, forniscono senz' altro il ferro contenuto nel saggio preso ad esaminare. — Per esempio :

1° –	*Acciajo puro del commercio* .	*Grammi*	1,03
	Sciolto in acido cloroidrico .	*Cent: cub:*	20
2° –	*Soluzione di bicromato n° 1* .	»	100
	Soluzione di bicromato n° 2 .	»	39

Quest' ultima quantità della soluzione decimale, supponiamo occorresse allo effetto della completa superossidazione ; conseguentemente esistevano in grammi 1,05 dello acciajo preso ad esaminare, grammi 1,039 di ferro puro e quindi P: 98,94 per 100.

Mediante il Cloruro stagnoso

Esercizio

Un altro modo di valutazione del ferro considerato come sesquiossido, si fonda sopra l' azione riduttrice del cloruro stagnoso, sul percloruro di ferro. — Quando in una soluzione naturalmente rossigna di cloruro ferrico, si aggiunge una qualche goccia di solfocianato di potassio *(solfocianuro)* il misto si tinge in rosso sanguigno molto decisamente. Ora, se nella soluzione così preparata si aggiunge una soluzione graduata di cloruro stagnoso, il sale ferrico sclorurandosi grado a grado, fa sì che il colore rosso sparisca, ed a tal punto precisamente risponde la fine della trasformazione. — Fa d'uopo pertanto conoscere la equivalenza volumetrica della soluzione del cloruro stagnoso con un peso esattamente determinato di ferro convertito in percloruro. — Ed inoltre, se avvenga che un qualche lieve eccesso della soluzione stagnosa sia stato versato nel misto, questa quantità eccedente debbesi valutare, e ciò si ottiene mediante il bicromato di potassio, ovvero lo jodio sciolto nello joduro potassico e la colla d' amido, inquantochè il cloruro stagnoso distrugge e discolora lo joduro d' amido immantinente. Per praticare siffatto procedimento occorre adunque :

1° - Sciogliere un peso determinato di ferro puro *(Grammi 10,03 filo da pianoforte)* (= P: 10 *Ferro puro)* nell'a-l'acido cloroidrico, e perclorurarlo aggiungendovi a caldo del clorato di potassio, e facendo bollire il misto fino alla completa eliminazione del cloro. — La resultante soluzione diluirassi a volume di 1 litro;

2° - Preparare una soluzione di cloruro stagnoso di tale concentrazione che eguagli presso a poco volume per volume quella del sale ferrico, a mutua reazione compiuta;

3° - Avere la soluzione normale dello jodio nello joduro potassico. *(Vedi quella che descrivemmo a pag. 560).* — Si opera del resto nel modo seguente:

a - C: C: 1 o 2 della soluzione stagnosa versati in un bicchiere e commisti ad alcun poco di colla d'amido, si trattano con la soluzione dello jodio fintantochè il colore dello joduro d'amido sia permanente;

b - C: C: 10 della soluzione ferrica sopradescritta = Grammi 0,1 di ferro, si versano in un piccolo matraccio, si acidulano con acido cloroidrico, si riscaldano a moderatissima temperatura, e vi si fa cadere goccia a goccia la soluzione stagnosa da un beccuccio graduato, arrestandosi dal versarne quando il color giallo del misto ferrico sia dileguato completamente (1). A tal punto potremmo arrestarci, e dalla quantità della soluzione stagnosa direttamente dedurre il ferro secondo la quantivalenza sopranotata; — ma per maggiore esattezza hassi ricorso all'uso addizionale dello Jodio, e cioè si mescola alcun poco di colla d'amido al misto, e si esamina se l'aggiunta successiva della soluzione jodifera produca immantinente una colorazione in azzurro, ovvero se il colore di subito si dilegua. Nel 1° caso non havvi eccesso di sale stagnoso; nel 2° caso havvene, e la quantità eccedente si stabilisce con la soluzione dello jodio grado a grado versata finchè il coloro azzurro si manifesti. — Ora, questa quantità (esiguissima) del cloruro stagnoso dedotta dalla totale quantità primitivamente versata, fornisce il dato per calcolare il ferro del saggio.

(1) Lo effetto si vede benissimo anco senza lo aiuto del solfocianato.

Ecco alcuni esempj analitici (dati della esperienza)

a - Solùz: ferrica norm: per 1 litro.	— Ferro	Gr:	1,0
b - Cent: Cub: 10 corrispondono . .	— Ferro	»	0,1
c - Cent: Cub: Soluz: stagnosa . .	— Ferro	»	1,0
d - Soluzione equivalente di jodio .	— Ferro	»	3,62

1° - In una prima esperienza, C: C: 9,97 della soluzione ferrica vollero C: C: 11,6 della soluzione stagnosa, e C: C: 1,23 della soluzione jodifera.

2° - Cent: cub: 9,87 della soluzione ferrica istessa vollero cent: cub: 11,23 della soluzione stagnosa, e cent: c: 0,44 della soluzione jodifera. — Siffatti esperimenti calcolati per *Gram*: 0,1 di ferro ci fanno concludere che

1° - Soluzione stagnosa C: C: 11,293 = 0,1 Ferro }
2° - Soluzione idem » 11,287 = 0,1 Ferro } Media 11,29

Grammi 3,8204 di ematite bruna (minerale di ferro) fu sciolta nell'acido cloroidrico concentrato, e la soluzione diluita fino al volume di 500 cent: cub:

1° - { *Esperim: 100 c: c: vollero soluz: stagnosa* C: C: 43,69
{ *Successivamente soluz: jodifera* . . . » 0,26

2° - { *Esperim: 100 c: c: vollero soluz: stagnosa* C: C: 44,15
{ *Successivamente soluzione jodifera* . . » 2,12

La media resultante è = 43,60; e quindi si calcola:

11,2905 : 01 Ferro : : 43,60 : x = 0,3862

Questa quantità di ferro esiste in 100 cent: cub: della soluzione ottenuta da grammi 3,8204 di ematite, e quindi il minerale contiene 50,54 p: di ferro metallico per 100.

Analisi di un minerale di Ferro spatoso

Esercizio volumetrico

Composizione { Ossido ferrico — Carbonato di ferro
{ Carbonato di Mangan: — Ossido etc: — Silice
{ Carbonato di calce — Carbonato di magnesia

Un peso determinato del minerale sciogliesi nell'acido cloroidrico concentrato, operando a moderata tempera-

tura, e quindi se sia necessario, si diluisce e si filtra per separarne la ganga silicea insolubile *(Silice etc:)*.

La soluzione limpida farassi bollire, pure aggiungendovi qualche goccia di acido azotico per superossidare il ferro, e quindi vi si affonderà del carbonato di soda tanto da precipitare appena l'ossido ferrico, ed in appresso dello acetato di soda. Il misto farassi bollire per qualche tempo affinchè il precipitato formatosi per la maggiore densità acquisita si precipiti completamente dal liquido, che indi si filtra. Se sia necessario, l'ossido di ferro accuratamente lavato, si ridiscioglie nell'acido cloroidrico, si disclorura, o si converte in cloruro ferroso mediante lo zinco, e se ne determina la quantità volumetricamente mediante il permanganato di potassa, ovvero il bicromato. *(Ferro)*.

Nel liquido filtrato il quale contiene il manganese *(Cloruro manganoso)* e la magnesia, e la calce si affonde dello ipoclorito di soda, ed il misto coperto si pone in disparte per circa 24 ore tanto che il manganese si precipiti in stato di idrato d'ossido, da raccogliersi e valutarsi volumetricamente per nuova soluzione, nei modi già relativamente descritti *(Manganese)*.

La soluzione ipocloritica separata dall'ossido suddetto di manganese, trattasi con ossalato d'ammoniaca, pel quale la calce valutasi in ossalato, ovvero per analisi volumetrica mediante il permanganato, conforme altrove si nota. — Tale procedimento riducesi a raccogliere l'ossalato di calce precipitato come fu detto, lavarlo benissimo, e decomporlo quindi con acido solforico o cloroidrico, valutando col permanganato l'acido ossalico posto in libertà. *(Calce)*.

P: 63 *d'Acido ossalico, equivalgono a* P: 28 *d'Oss: calcico*

Separato come dicemmo l'ossalato di calcio, per filtrazione, il liquido è ridotto a contenere la magnesia la quale puossi precipitare in doppio fosfato di magnesio e d'ammonio, mediante il fosfato di soda ammoniacale, e direttamente così valutarsi —ovvero per via volumetrica, mediante la soluzione normale di azotato di urano *(Magnesia — Vedi pag: 547)*.

Con questo procedimento possono analizzarsi i minerali del ferro ad osside rosso, le ematiti brune etc: etc:

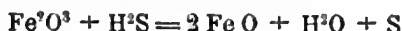
Separazione del Ferro dagli altri metalli

Esercizio quantitativo

Il Ferro si separa { Dallo Arsenico — Dall' Antimonio
Dallo Stagno — Dal Platino
Dal Piombo — Dall'Argento
Dal Mercurio — Rame — Cadmio etc.

mediante il solfido idrico in corrente, essendo acide le soluzioni. — Tutti i precitati metalli sono infatti travolti in solfuri insolubili nei liquidi alcun poco acidi d'acido azotico o cloroidrico, mentre il ferro permane disciolto.

Non bisogna dimenticare che il solfido idrico reagendo nondimeno sopra la soluzione ferrica, la converte in soluzione ferrosa secondo la equazione:



$$Fe^2O^3 + H^2S = 2\,Fe\,O + H^2O + S$$

mutato l'ossido nel sale corrispondente ferrico. — Laonde, fa d'uopo in appresso, e cioè dopo la separazione dei solfuri sovraccitati, superossidare il ferro mediante il cloro, o il clorato potassico, per precipitarlo quindi in sesquiossido mediante l'acetato di soda, o l'ammoniaca, ovvero il succinato d'ammonio, conforme esponemmo. Tale modo di precipitazione del ferro non vale se faccia d'uopo separarlo oltrechè dai precitati metalli (che il solfido idrico converte in solfuri) pur dagli ossidi di bario, di calcio, di magnesio, di stronzio ed alcali in simultanee soluzioni saline. — Non occorre in tal caso superossidare il ferro come dicemmo, ma puossi precipitare in solfuro ferroso mediante il solfidrato d'ammonio, sia pure la soluzione ferrosa o ferrica.

D'altronde, puossi impedire la precipitazione del ferro aggiungendo dell'acido tartarico al liquido, e precipitandone la magnesia mediante il fosfato di sodio ammoniacale; e secondo i casi speciali, precipitandone la barite, la stronziana, e la calce (ed anco il piombo ove occorra) per mezzo dell'acido solforico, il quale tutte queste basi converte in solfati insolubili (o quasi) pur mantenendo il ferro disciolto.

Dagli Ossidi di { Argento, Rame, Zinco } in soluzione

Si separa l'ossido ferrico mediante l'ammoniaca in eccesso, inquantochè i composti dello zinco, dello argento e del rame ben presto disciolgonsi in un eccesso dell'ammoniaca precipitante *(Vedi Zinco e Rame).*

Ferro — Cobalto — Nickel — e Manganese

Esercizio analitico.

1° - I composti dei radicali suddetti, o i metalli istessi ridotti in soluzione cloroidrica, si investiranno in quella con una corrente di cloro fino a perfetta saturazione, ed in tal guisa avremo convertito il cloruro ferrico onninamente in percloruro.

Quindi farassi bollire il misto onde ridurre in sali di grado minore, o protosali, quelli dei sovraccennati metalli che potessero trovarsi in stato di sesquisali nel liquido. Poscia, aggiungerassi fino a neutralizzazione e non oltre, dell'ammoniaca, e quindi del cloruro d'ammonio come impediente la precipitazione di qualsivoglia protossido. — Quando la soluzione cloroidrica originariamente fosse acida assai, non farebbe d'uopo aggiungere il cloruro d'ammonio, avvegnachè si formi nell'atto istesso della saturazione ammoniacale.

Così preparata la soluzione mista, ed essendo calda vi si affonde del succinato di ammonio il quale precipita l'ossido ferrico solo, in succinato, e questo raccolto, lavato e calcinato in crogiuolo aperto di platino con liberissimo accesso dell'aria, convertesi in ossido ferrico valutabile nel modo di che altrove si narra *(V: pag. 1060).*

Due cause di errore possono verificarsi nella pratica di questo procedimento; l'una è che l'ossido di ferro possa venire alcun poco ridotto dalla materia carbonosa dell'acido succinico; e questa si può bene evitare calcinando tale ossido a libero contatto dell'aria come dicemmo. — L'altra causa di errore sta in ciò, che la neutralizzazione con l'ammoniaca sia fatta con moltissima accuratezza, e cioè aggiungendone goccia a goccia pre-

cisamente fino al momento in cui si vegga formarsi alcun poco di precipitato permanente. Del resto, quando la quantità del ferro sia relativamente assai piccola, conviene ridisciogliere nell'acido cloroidrico il precipitato ottenuto, e rinnovare la operazione, perchè in tal modo si giunge alla separazione completa.

Dal liquido che diè il ferro, e che contiene tuttavia disciolti il manganese, il nikel ed il cobalto, si separano questi ultimi aggiungendo dello acetato di sodio alla lor soluzione acidula, e precipitandoli con una corrente di solfido idrico, il quale lascia totalmente disciolto il manganese.

Anche in tal caso può convenire talvolta di ripetere la operazione, per giungere ad un resultato più decisivo o completo. *(Vedi del resto Cobalto — Nickel — Manganese ec.).*

2° - Ancora può conseguirsi la separazione del ferro dal nickel e dal cobalto e dal manganese, mediante il *Carbonato di bario* polverulento, artificiale e puro che promiscuato a freddo nella soluzione, ne separa l'ossido ferrico precitato, senza scomporre il sale misto di manganese, di nickel e di cobalto; — del quale ultimo soltanto, lo idrato ferrico può trascinare seco una qualche traccia.

Il precipitato complesso del carbonato baritico e dell'ossido ferrico, raccolto e lavato accuratamente, discioglierassi nell'acido cloroidrico puro, e precipitatane la barite con l'acido solforico, avrassi nel liquido la totalità del ferro quindi precipitabile in ossido, o come altrimenti si voglia.

3° - Fondandosi sopra la molto diversa solubilità dei solfuri di ferro, di nickel e di cobalto nell'acido cloroidrico, potrebbersi questi metalli tutti precipitare in solfuri mediante il solfidrato d'ammonio in leggiero eccesso, ed aggiungere quindi al liquido misto alcun poco di acido cloroidrico, così che la soluzione leggiermente sia acida. — Discioglierassi in tal guisa solamente il solfuro ferroso, e conseguentemente si avranno per filtrazione separati i due solfuri di cobalto e di nickel, che lave-

ransi con acqua acidula d'acido cloroidrico, pur contenente dell'idrogeno solforato. Il liquido dei lavacri forse può contenere alcuna traccia di nickel e di cobalto, i quali possono venir separati del tutto, ripetendo la operazione.

Ferro ed Allumina

Esercizio analitico

La separazione degli ossidi di questi metalli si presenta frequentemente, ed il metodo generalmente tenuto si fonda:

a - **Sulla solubilità dell'Allumina nella Potassa;**
b - **Sulla riduzione dell'ossido ferrico mediante l'idrogeno;**
c - **Sulla precipitazione dell'Allumina con lo Iposolfito di soda.**

1° Data una soluzione cloroidrica o solforica del ferro e dello alluminio; e non essendo essa diluita soverchiamente, ma piuttosto ristretta, vi si aggiunge un eccesso di soluzione potassica, che fassi reagire a caldo per qualche tempo.

L'allumina precipitata per tal modo si ridiscioglie, e l'idrato di ferro forma un precipitato bruno che debbesi raccogliere e lavare perfettamente con l'acqua bollente.

Se non che, bene spesso l'ossido ferrico ritiene un poco di allumina, e quindi fa d'uopo ridiscioglierlo nell'acido cloroidrico, e riprecipitare con la potassa, reiterando la operazione anco 3 volte, se occorre alla completa separazione. — L'ossido di ferro ancorchè puro affatto d'allumina, è impuro sempre della potassa precipitante come già altrove accennammo, e quindi occorre definitivamente scioglierlo nell'acido cloroidrico, e precipitarlo non già con la potassa ma con l'ammoniaca *(Vedi pag. 1061)*.

L'allumina esistente nella soluzione potassica precipiterassi con una soluzione di carbonato d'ammonio, dopo aver saturato il liquido con l'acido cloroidrico; — si opera facendo bollire.

Se lo idrato ferrico ed alluminico sciolti per esempio in clorurl, vengano promiscuamente precipitati con l'ammoniaca, potrassi avere con rigore analitico dal preci-

pitato complesso l'ossido ferrico, lavando bene gli idrati misti, calcinandoli e determinandone il peso. — Ridotto in polvere il miscuglio, farassi fondere (in peso determinato), con della potassa in un crogiuolo d'argento. La massa fusa trattata con l'acqua, cede ad essa l'allumina, mentre che l'ossido ferrico permane indisciolto. — Fassene soluzione nell'acido cloroidrico, si precipita con l'ammoniaca, si pesa, ed hassi l'allumina per differenza.

2° Un secondo modo di separazione cui di sopra accennammo, consiste nell' ottenere precipitati insieme gli ossidi misti, lavarli, calcinarli fortemente, e pesarli, ed investire il misto contenuto in un tubo adattato, con una corrente riduttrice di gas idrogeno. — Il ferro è ripristinato in metallo, e quindi puossi dalla perdita del peso dedurre l'ossigeno eliminato come acqua, ed in tal guisa calcolare l' ossido ferrico.

3° Con lo *Iposolfito di soda.* — Questo reagente precipita del tutto l' allumina alla temperatura della ebollizione — e non precipita ma discolora il ferro o lo converte in sale ferroso.



$$2\,(Al^2\,Cl^6) + 3\,(S^2O^3Na^2) = Al^2O^3 + 6\,(Na\,Cl) + 3\,(S\,O^2) + S^3$$

Data pertanto una soluzione di ossido e d'allumina, vuoi solforica o cloroidrica, fassi bollire, si neutralizza grado a grado con carbonato di sodio, e poscia si diluisce così che la soluzione non contenga guari più di 1 decigrammo di entrambi gli ossidi, per ogni 50 cent: cub. A cosiffatta soluzione fredda aggiungasi allora dello iposolfito di sodio, e quando il misto è interamente disciolto, fassi bollire durando nel fatto finchè si sente svolgimento d'acido solforoso. — L'allumina è per siffatta guisa precipitata completamente, bene è vero insieme a dello zolfo; ma si raccoglie si lava, si asciuga e si calcina, rendendola così valutabile direttamente.

Quanto al ferro rimasto nel liquido, convertirassi in percloruro, aggiungendo alla sua soluzione dell'acido cloroidrico, e successivamente del clorato di potassio, fino a cessazione dello svolgimento del cloro. L'ammoniaca separa dal liquido filtrato, completamente e ponderabile l'ossido ferrico.

Finalmente, puossi in eccellente modo giungere alla separazione quantitativa del ferro dall'alluminio, facendone bollire la soluzione, ed aggiungendovi del solfito di soda, od investendola con dell'acido solforoso, i quali riducono in protosale il ferro. — Si neutralizza in appresso il liquido con del carbonato di soda, e fassi bollire con un eccesso di soda caustica pura, la quale precipita onninamente il ferro in idrato bianco, o biancastro, e questo converte per la ebollizione in ossido nero ferroso-ferrico. — Filtrasi il liquido per tale fenomeno annerito, e dalla soluzione si precipita l'allumina mediante il solfuro d'ammonio.

Ferro e Manganese

Esercizi analitici

Lo studioso procurerà sempre che nelle operazioni analitiche aventi per subbietto la separazione dei metalli o degli ossidi sovraccennati, il ferro trovisi in stato di perossido, o sale al maximum, e per converso il manganese in stato di protosale (sale manganoso.). Siffatta duplice condizione può conseguirsi, facendo bollire il liquido misto con dell'acido cloroidrico il quale converte in sali manganosi tutte le combinazioni del manganese.

Del resto, la separazione di questi due corpi può effettuarsi in varie maniere e cioè:

1° - **Mediante l'Ammoniaca;**

2° - **Per mezzo del Succinato d'ammonio;**

3° - **Mediante il Carbonato baritico artificiale;**

4° - **Finalmente per mezzo dello Acetato di sodio.**

Dato che la soluzione mista contenga molto ossido ferrico relativamente a poco protossido di manganese, aggiungerassi al liquido una certa quantità di cloruro d'ammonio, e quindi farassi bollire il liquido acido di acido cloroidrico, onde ridurre in cloruro manganoso il sesquicloruro che per avventura vi fosse. — E dopo una ebollizione bastevole aggiungerassi dell'ammoniaca in eccesso, e si farà nuovamente bollire il miscuglio fintantochè cessi lo svolgimento dell'ammoniaca. A questo

punto tutto il sesquiossido di ferro è precipitato, e per converso il cloruro manganoso è disciolto.

Se il manganese relativamente ecceda, parte di esso sarà travolta insieme col ferro; ma si potrà ulteriormente separare, ridisciogliendo il precipitato nell'acido cloroidrico, facendo bollire la soluzione (ferrica) e novellamente precipitandone il ferro come fu detto.

Quanto agli altri modi surricordati di separazione cioè col succinato d'ammonio, col carbonato baritico, e con lo acetato di sodio, veggasi quello che già ne dicemmo. *(Vedi pag. 1042).*

ESEMPJ

di Composti ferruginosi come subbietti di analisi

Acciajo

Ferro	98,925	98,915	99,435
Carbone	0,520	0,545	0.330
Silice	0,550	0,540	0,235
Fosforo	0,001	0,004	0,001
Indizj di Allumina e Manganese	0,005	tracce	tracce
Tracce di Rame	»	»	»
In parti	100.000	100,000	100,000

Scorie diverse

Silice	38,05	38,76	37,63
Allumina	14,11	14,48	12,78
Calce	35,70	35.68	34,46
Magnesia	7,61	6,84	6,64
Protossido di manganese	0,40	0,23	2,64
Protossido di ferro	1,27	1,18	3,91
Potassa	1,85	1,11	1,92
Solfuro di calcio	0,82	0,98	0,68
In parti	100,00	100,00	100,00

COMPONENTI	Ghise bianche lamellari		Ghise bianche seconde		Ghise grigie e nere di prima fusione		Metallo raffinato	
Ferro	88,54	93,10	83,10	82,65	94,61	95,52	98,26	96,95
Manganese	4,30	2,10	»	»	»	»	»	»
Silicio	0,56	0,20	1,60	11,60	0,47	0,24	0,20	0 80
Carbonio combinato	6,50	4,50	2,20	1,25	0,64	0,32	1,12	1,30
Grafite	0,10	»	»	»	4,00	3,50	»	»
Rame	»	0,10	»	»	»	»	»	»
Fosforo	tracce	»	0,60	1,50	0,28	0,42	0,17	0,10
Arsenico	tracce	»	10,00	0,75	»	»	tracce	0,40
Zolfo	»	tracce	2,60	2,25	»	»	0,25	0,45
In Parti	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

RADICALE ZINCO — E ZINCIFERI

ZINCO. — **Lo Zinco è diatomico — L'Atomo è = 32,75.**

Ecco le cognizioni più utili concernenti questo metallo:

Fusibilità . . . . . a + 374 Centigradi

Fragilissimo . . . . . a + 200 Centigradi

Accensibile . . . . . . a + 500 Centigradi

Densità . . . . 6,86 a 7,21 (fuso e laminato)

Composti dello Zinco

L'Ossido . . .	$= Zn\,O$	Il Biossido. . .	$= Zn\,O^2$
L'Idrato dell'oss:	$= Zn\,H^2O^2$	Il Cloruro. . .	$= Zn\,Ch^2$
Lo Joduro. . .	$= Zn\,Jo$	Il Bromuro . .	$= Zn\,Br^2$
Il Solfato . . .	$= \left(\begin{matrix} S\,O^2 \\ Zn'' \end{matrix}\right\} O^2$	L'Idrocarbonato	$= \left(\begin{matrix} CO \\ Zn\,H \end{matrix}\right\} O^2$

Caratteri chimici dei Sali di Zinco

Non precipitabili dai Solfido idrico

Precipitabili dai Solfidrato ammonico

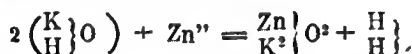
Precipitabili dalla Potassa } **Solubili in eccesso reattivo**

Precipitabili dall' Ammoniaca } **Solubili in eccesso reattivo**

Precipitabili dai Carbonati alcalini — insolub: in eccesso

(Vedi quanto allo Zinco chimicamente puro pag: 522).

Lo zinco è un metallo di color bianco azzurrognolo, malleabile quando è puro, non ossidabile dall'aria asciutta alla ordinaria temperatura, e riducibile superficialmente in idrato e carbonato di zinco a contatto dell'aria contenente dell'acido carbonico e del vapore acqueo. — Scaldato arde con fiamma azzurrastra, splendida, riducendosi in ossido di zinco. — Può distillarsi. — Sciolgonlo agevolmente gli acidi inorganici, e gli organici, oltrechè gli alcali. Infatti, trattato con gli idrati di potassa, o di soda, ingenera per soluzione *Zincati* con svolgimento di idrogeno, giusta la reazione:



$$2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + Zn'' = \begin{matrix}Zn\\K^2\end{matrix}\Big\}O^2 + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}.$$

L'ossido di zinco = Zn O è bianco, polverulento, inodoro, insipido, leggierissimo, insolubile nell'acqua, inalterabile all'aria, fisso, infusibile quasi, solubile nelle soluzioni alcaline, potassa, soda, ammoniaca, solubile senza effervescenza negli acidi, assumente un color giallo vivace ma transitorio pel solo riscaldamento. Un ossido impuro di ferro non tornerebbe alla primitiva bianchezza.

I sali di zinco sono incolori e del pari scolorite sono le loro soluzioni.

Esperienze varie

Accenniammo superiormente che le soluzioni dei sali di zinco non sono precipitabili dal solfido idrico; ed infatti, ciò si verifica se i liquidi contengano alcun poco d'acido cloroidrico, o solforico o azotico libero; — ma se le soluzioni sieno neutre formasi un precipitato bianco di solfuro idrato di zinco, il quale peraltro non rappresenta la totalità del contenuto metallo.

Se le soluzioni zinciche sieno di acetato, ovvero se vi si aggiunga dello acetato di sodio, per cui si ingenera in doppia scomposizione lo acetato di zinco, allora il solfido idrico precipita completamente il metallo in solfuro, comecchè sia molto l'acido acetico libero.

Il Solfuro di Zinco non si discioglie negli alcali caustici.

Il *Solfidrato d'ammonio* precipita completamente le soluzioni zinciche.

Il *Cianuro potassico* precipita da esse un cianuro bianco di zinco, solubile in un eccesso del precipitante, e non già nel solfuro d'ammonio.

Il *Ferrocianuro potassico* le precipita pur esso in bianco di ferrocianuro, insolubile nell'acido cloroidrico.

L' *Acido ossalico* ed il *Fosfato di sodio* le precipitano in bianco.

L'Ossalato ed il Fosfato resultanti sono solubili negli acidi e negli alcali; — il fosfato di zinco non si precipita in presenza del cloruro d'ammonio e dell'ammoniaca.

Il *Carbonato di zinco*, bianco, basico, resultante dalla mutua azione dei carbonati alcalini e dei sali zinchici, non si discioglie in un eccesso dei carbonati precipitanti; ma bensì negli alcali caustici. La presenza del cloruro di ammonio impedisce la precipitazione del carbonato di zinco a freddo.

L' ossido idrato di zinco, o il carbonato che si formano nelle soluzioni zinciche per effetto della potassa, della soda, dell'ammoniaca, ovvero del carbonato d'ammonio, sono solubili in un eccesso dei reagenti, e nel cloruro di ammonio; — peraltro diluendo molto con acqua e facendo bollire tali soluzioni, l'ossido si riprecipita quasi completamente. — Ed anco se ne precipita lo zinco in solfuro, se vi si aggiunga del solfido idrico, o un solfidrato.

Al *Cannello*, tutti i composti dello zinco scaldati nella fiamma di riduzione con del carbonato di soda, e sul carbone, riduconsi in ossido incrostante, giallo a caldo, bianco dopo il raffreddamento, sè puro; non volatile punto comecchè si riscaldi a fuoco di ossidazione o a fiaccola esterna.

La incrostazione bianca dell' ossido zincico, o la perla opaca resultante dalla simultanea azione del borace con un composto di zinco, se venga bagnata appena con una soluzione diluita di azotato cobaltico, e fortemente indi si scaldi alla fiamma esterna, colorirassi in verde vago, caratteristico.

Zinco — Valutazioni quantitative

Lo zinco è valutabile per quantità in due diversi modi, e cioè:

1° - Come Ossido (per calcinazione).

2° - Come Solfuro (in una corrente di idrogeno).

1° - Come ossido può valutarsi lo zinco precipitandolo dalle sue soluzioni primieramente in stato di carbonato, e questo calcinando; ovvero precipitandolo come solfuro, e questo sciogliendo nell'acido cloroidrico, e novellamente precipitandolo mediante il carbonato di soda. — Ovvero finalmente, puossi ridurre in ossido zincico residuale ogni composto di zinco ad acido minerale volatile. — I sali ad acido organico possono per calcinazione dar luogo ad un parziale disperdimento di zinco metallico, ripristinato dai materiali dell' acido organico.

2° - Alla precipitazione dello zinco in solfuro, prestansi tutti i composti solubili dello zinco, senza eccezione.

Zinco come Ossido

Premettiamo che tutti i minerali di zinco, senza dire delle sue leghe, sciolgonsi agevolmente nell' acido cloroidrico, tranne il solfuro pel quale occorre l'acido cloroazotico, o l'acqua regia.

Come proprietà qualitativa differenziale dello zinco quasi è sufficiente questa, cioè, la precipitabilità del suo idrato sciolto nella potassa, o nella soda, mediante il solfuro d'ammonio. *(Vedi).*

Lo zinco precipitasi in carbonato. — A tale effetto si adopera il carbonato di soda, la soluzione del quale si affonde in quella dello zinco alla temperatura della ebollizione, la quale farassi durare un poco di tempo, e non peraltro soverchiamente così da concentrare di troppo il liquido misto. — Formerebbesi in questo caso un sale basico zincico, e parte del carbonato alcalino riprodurrebbesi.

Se la soluzione contenesse del cloruro d'ammonio, o sali ammoniacali, farebbe d'uopo scomporli ad ebollizione mediante il carbonato alcalino, e senza che occorra evaporare a secco il miscuglio, spingerassi la durata della

ebollizione fintantochè cessi lo svolgimento del carbonato ammonico, adoperando allo effetto quanto fa d'uopo di carbonato alcalino decomponente.

Nel liquido separato dal carbonato di zinco, ricercherassi con qualche goccia di solfidrato d'ammonio se pur sempre vi sia traccia di sale di zinco disciolto, e dato che si formasse alcun precipitato di solfuro, questo raccoglierassi, e si discioglierà nell' acido cloroidrico per precipitarlo novellamente col carbonato alcalino.

Il carbonato di zinco unitamente ottenuto, lavato bene, ed asciugato può calcinarsi in un crogiuolo di platino a fuoco di lampada. — Il residuo è ossido zincico valutabile direttamente. — Ricordiamo che la presenza di sostanze organiche nuoce alla esattezza dei resultati.

Composizione	*Zinco metalli.*	65.5 —	80,36	P: 100
	Ossigeno . .	16,0 —	19,63	

L'ossido di zinco è bianco, leggiero, decomponibile a caldo dall'idrogeno, dal carbonio, dalle sostanze organiche, insolubile affatto nell' acqua, solubile agevolmente negli acidi. — Scaldato a rosso col cloruro d'ammonio, disperdesi in cloruro di zinco assai volatile in un' atmosfera di vapori ammonici. — Scaldato in una corrente d'idrogeno dopo averlo promiscuato collo zolfo, si residua in solfuro, valutabile.

Puossi lo zinco valutare in ossido senza previa precipitazione in carbonato, se sia disciolto come azotato. — Per es: il solfuro di zinco trattato con acido azotico convertesi in azotato, e libero zolfo, ed il misto evaporato a secco in capsuletta di platino, e fortemente scaldato, dà per residuo lo zinco in ossido — *(V. in appresso)*.

E similmente puossi da *piccole* quantità di solfato di zinco, avere l' ossido residuale, purchè reiteratamente si calcini con del carbonato d'ammonio.

Zinco come Solfuro

Esercizio

Se la soluzione è acida si alcalizzerà assai fortemente con l' ammoniaca.

Se è neutra, potrassi direttamente precipitare col solfidrato d' ammonio. — Lo eccesso dell' ammoniaca non

nuoce in nulla alla completa separazione di tutto lo zinco in solfuro; — il quale è bianco, voluminoso, difficilmente filtrabile. — Perlochè giova lasciar che tutto si raccolga sul fondo del recipiente, e per decantazione lavarlo, fino a ridurlo da ultimo sul filtro, e sopra quello proseguire il lavacro mediante acqua contenente alcun poco di solfuro d'ammonio.

Il solfuro ottenuto può valutarsi come tale, ovvero fa d'uopo scomporlo mediante l'acido cloroidrico in cui porrassi insiememente al filtro. — Cessato lo svolgimento del solfido idrico, puossi la soluzione diluita filtrare, e da essa precipitare lo zinco in carbonato, come superiormente accennammo.

Ancora puossi disciogliere il solfuro con l'acido azotico, evaporare a secchezza, e calcinare il residuo per ottenerne l'ossido di zinco. — Il quale forse talora può contenere alcuna traccia d'acido solforico, eliminabile affatto mediante l'aggiunta d'un poco di carbonato di ammonio in frammenti, e la successiva graduale calcinazione.

Del resto, il solfuro di zinco istesso può ridursi in ossido residuale, se la quantità non ecceda il peso di un grammo, o circa. — Fa d'uopo calcinare a rosso a franca corrente d'aria ossidante, in capsula, o crogiuolo di platino. — Umettasi di tempo in tempo con qualche goccia d'acido azotico, l'ossido che vassi formando si dissecca, si calcina novellamente, ed in fine vi si aggiunge come dicemmo un frammento di carbonato d'ammonio, che agevola molto il disperdimento dell'acido solforico residuale.

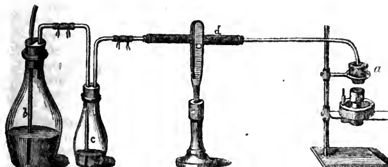
Ma quando vogliasi valutare lo zinco, mediante il solfuro:

O si riscalda quello ottenuto in corrente d'idrogeno;
O si riduce in solfuro il solfato, o il carbonato di zinco.

Questi ultimi sali infatti promiscuati con dello zolfo e calcinati in una corrente di idrogeno convertonsi in solfuro di zinco, valutabilissimo direttamente.

In ogni modo ritengasi che il solfuro di zinco è fisso, indecomponibile affatto, sia pure riscaldato a rosso,

purchè in una atmosfera di idrogeno. — Lo apparecchio che serve all'uopo di questa calcinazione del solfuro di zinco, è quello istesso che descrivemmo a pag. 978 — *(Vedi Rame)* — o l'altro che ci giova qui riprodurre.



b - Recipiente da cui si svolge l'idrogeno;
c - Vaso contenente dell'acido solforico concentrato;
d - Tubo contenente del cloruro di calcio;
a - Crogiuolo di platino a coperchio perforato.

Quando il solfuro di zinco è stato disseccato sul filtro, si pone dentro il crogiuolo di platino o di porcellana anticipatamente pesato; vi si aggiungono le ceneri del filtro separatamente distrutto, si copre il solfuro con dello zolfo polverizzato, si adatta il coperchio, e fassi lenta lenta arrivare la corrente del gas idrogeno, scaldando dolcemente in principio, e forte a rosso da ultimo. — Il solfuro raffredderassi nella stessa corrente di idrogeno, e finalmente si peserà.

Composizione	*Zinco metallico*	*P*:	65,5 — 67,03	} 100
	Zolfo	»	32,0 — 32,67	

Proprietà — Giova nella precipitazione completa del solfuro di zinco anche in liquidi diluitissimi, la presenza del cloruro d'ammonio. — L'ammoniaca sola rende alquanto più difficile il raccogliersi del solfuro sul fondo del recipiente. — Se lascisi il liquido zincifero a contatto col solfidrato d'ammonio precipitante, a prolungato

contatto in ambiente caldo, puossi ottenere la separazione di tutto lo zinco, anco da liquidi non contenenti che $^{1}/_{800000}$ di metallo.

Del resto il solfuro di zinco;

È insolubile { Nell'Acqua a caldo, ed a freddo;
Nei Solfuri alcalini, — negli Alcali caustici;
Nei Carbonati alcalini.

È solubilissimo, o decomponibile nell'acido cloroidrico, o azotico. — Pochissimo nell'acido acetico.

A + 100 si disidrata incompletamente; del tutto a calor rosso, perdendo alcun poco dello zolfo, in solfido idrico, e riducendosi in piccola parte in ossido promiscuato al solfuro. — Nella corrente di idrogeno permane immutato.

Zinco — Valutazioni volumetriche

Eserciz j

I principali metodi di valutazione volumetrica dello zinco, consistono:

1° - Nella sua conversione in ferricianuro, e nella successiva sua reazione sopra lo joduro potassico;

Lo jodio liberato è lo equivalente dello zinco;

2° - Nella reazione tra il solfuro di zinco, ed il percloruro di ferro, che si converte in cloruro ferroso;

3° - Nella precipitazione dello zinco in solfuro.

1° - Zinco in ferricianuro — e Joduro potassico

La soluzione zincica sia acetica, ed acidula d'acido acetico. — Se in tali condizioni vi si affonde una soluzione di ferricianuro di potassio = ($Fe^2 Cy^{12} K^6$), precipiterassi tutto lo zinco in ferricianuro color rancio, solubile nell'ammoniaca, e nei sali ammonici.

Ora, se tal ferricianuro trovisi a contatto di una soluzione di joduro potassico, saravvi ripristinazione di parte dello jodio, proporzionatamente al ferricianuro di zinco, giusta la reazione.

1° - { 2 Molecole di Ferrocianuro di Zinco = 6 at: di Zinco
2 Molecole di joduro potassico, reagendo, producono

2° - { 3 Molecole di Ferrocianuro di Zinco = 6 at: di Zinco
2 Molecole di Acetato potassico; più

3° - { 1 Molecola di Acido ferrocianico
2 Atomi di jodio = 6 di Zinco (Jo = 3 Zn).

Pertanto, ogni atomo di jodio valutato volumetricamente per mezzo dello iposolfito di soda, equivale nel caso nostro, o rappresenta 3 atomi di zinco.

Pratica del processo,. — Il metallo, o il minerale zincifero discioglierassi nell'acqua regia, seppure non sia tale che direttamente si sciolga nell'acido acetico. — La soluzione cloro-azotica debbesi svaporare a secchezza, ed il residuo disciogliere, per neutralizzarlo quindi con carbonato di soda. — Poi vi si affonde una concentrata soluzione di acetato di sodio per cui tutti i metalli convertonsi in acetati. — Fassi bollire, indi si filtra, e la parte insoluta si lava con soluzione diluita di acetato sodico. — Per questi trattamenti il sosquiossido di ferro è eliminato, ma non così il manganese, se ve ne fosse; e questo porta impedimento all'applicazione del processo.

Alla soluzione così preparata si aggiunge un lieve eccesso di ferricianuro di potassio (1). Quindi dello joduro potassico entrambi separatamente disciolti; e successivamente un poco di soluzione di colla d'amido. Il liquido si colorisce intensamente di azzurro per lo joduro d'amido formato, e mostra di contenere sospeso il ferrocianuro di zinco in fiocchi bianchi. — Ora, affondendo sul misto una soluzione normale di iposolfito di sodio, grado a grado, fino allo scoloramento del misto, avrassi la equivalenza dello jodio già libero, corrispondentemente alla zinco ridotto dal ferricianuro, in ferrocianuro. — Il liquido diviene giallognolo per la piccola quantità del prussiato rosso eccedente.

P: 127 *di Jodio, rappresentano* P: 190 *di Zinco.*

Metodo di Schwartz

Indirettamente col Cloruro ferroso

In questo procedimento lo zinco è precipitato in solfuro. — Ora, se del solfuro di zinco pongasi in contatto col percloruro di ferro, questo si disclorura parzialmente a favore dello zinco, mentre si libera dello zolfo. —

(1) Si riconosce cimentandone una goccia o meno, con un sale ferroso. Se il ferricianido eccede, colorirassi d'azzurro.

Valutasi lo zinco dal cloruro ferroso formatosi a proporzione, e ciò si consegue mediante il bicromato, ovvero il permanganato potassico, nei consueti modi.

Esercizio analitico

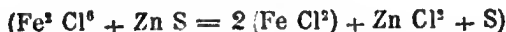
Suppongasi di dovere applicare tal modo di analisi ad un minerale zincifero:

1° - Il minerale polverizzatissimo (blenda, o calamina), ed accuratamente pesato discioglierassi nell'acido cloroidrico, ovvero a seconda nell'acido azotico; o in un misto di entrambi, ed il soluto farassi evaporare a secchezza, affinchè l'acido eccedente sia dissipato;

2° - Sciolto novellamente, verrà scomposto con un miscuglio di carbonato d'ammonio, o d'ammoniaca libera in buono eccesso, e farassi il misto ammoniacale digerire così che tutto lo zinco sia ridisciolto; poi filtrerassi, ed il residuo insolubile si laverà con acqua ammoniacale;

3° - La soluzione ammoniacale contenente ormai la totalità dello zinco, scaldasi, e si precipita con del solfuro di sodio, o d'ammonio, e quando il solfuro zincico precipitato, tutto siasi raccolto pel riposo sul fondo del vaso, si filtra il solo liquido limpido primieramente, ed in appresso tutto si versa il precipitato sul filtro istesso, e lavasi con acqua leggiermente ammoniacale, cessando i lavacri quando una goccia del liquido che passa, più non colorisca minimamente una soluzione di ossido di piombo nella potassa;

4° - Tutto il solfuro di zinco insiememente al suo filtro fassi passare dentro un recipiente, in cui già venne versata una certa quantità di soluzione di percloruro di ferro, mista ad alcun poco di acido cloroidrico, è ciò fatto, immantinente si chiude il vaso a turacciolo smerigliato, si agita un poco, e si abbandona in disparte in un ambiente tepido, pure agitando il misto di tempo in tempo, quando la reazione è compiuta.



$$(Fe^2\,Cl^6 + Zn\,S = 2\,(Fe\,Cl^2) + Zn\,Cl^2 + S)$$

e cioè dopo 10 minuti circa, vi si aggiunge alcun poco d'acido solforico, e si scalda lievemente onde far sì che

lo zolfo raccolgasi insieme; si filtra, si lava accuratamente, e nel liquido limpido si valuta il ferro *(Cloruro ferroso)* mediante la soluzione normale del permanganato.

Operando bene a freddo e con diluitissime soluzioni può ancora farsi di meno della filtrazione, inquantochè non hanno potere riduttore sul camaleonte nè lo zolfo, nè la materia del filtro.

Rinnuovi lo studioso lo esempio seguente di analisi:

Sciolgasi gram: 1 di ossido di zinco puro nell'acido cloroidrico, e la soluzione soprassaturata d'ammoniaca, si precipiti con solfuro d'ammonio. — Il solfuro di zinco raccolto come fu detto e lavato bene, stemprisi in una soluzione di percloruro di ferro acidula d'acido cloroidrico, ed il misto liquido acido contenuto in un recipiente smerigliato, si diluisca fino al volume di 500 cent: cubici dei quali si prenderanno 100 cent: cub: soli, e si tratteranno con la soluzione del permanganato. *(Vedi ferro).*

Supponiamo che la soluzione permanganica equivalga per ogni 120 cent: cub: ad 1 gramm: di ferro; — e che nel nostro esperimento ne sieno occorsi cent: cub: 34,4.

1°	*Cent: cub:* 120 *Permanganato*	= *Ferro*	*Gram:*	1.000
	Cent: cub: 34,4 *Permanganato*	= *Ferro*	»	0,278
2°	*Gram:* 0,278 *moltiplic: per* 5	= *Ferro*	»	1,390
	Gram: 1,390 *moltiplic: per* 0,724	= Zn O	»	1,036

Avvertenze — Moltiplichiamo per 5 il resultato ottenuto, inquantochè operammo sopra la quinta parte della soluzione zincifera — e finalmente, moltiplichiamo il ferro = 1.390 per 0,724, perchè tale è il fattore volumetrico dell'ossido di zinco.

$$Fe^2 = 112 : Zn\,O = 81 :: 100 : x = \frac{81 \times 100}{112} = 72$$

Mediante il bicromato potassico, trovossi:

1°	*Soluzione zincifera*	*Cent: cub:*	100,00
	Soluzione norm: di Bicromato . .	»	49,30
2°	*Fattore di moltiplicazione*	*Gram:*	0,00405
	Resultato	»	0,1998
	Moltiplicati per 5 = Zn O . . .	»	0,9990

Mediante il Solfuro di Sodio

Esercizio

Della preparazione del solfuro di sodio, e della relativa soluzione normale, dicemmo a pag: 520 e 527 *(Vedi)*. Puossi ancora direttamente ottenere sciogliendo:

Solfuro di sodio cristal: .	*Grammi* 100	Circa
Acqua stillata	*C: Cub:* 1000	

Diluirassi la soluzione in un modo, e nell'altro ottenuta con quanto d'acqua occorra, a far sì che 1 cent: cub: del reagente, valga a precipitare 1 centigrammo di zinco metallico.

La graduazione può farsi, con l'uno, o l'altro dei seguenti modi, cioè sciogliendo a volume esatto di 1 litro:

1° – *Solfato di zinco cristal:* . .	*Gram:*	44,12
2° – *Zinco in acido cloroid:* . .	»	10,00
3° – *Solfato di zinco e di potassa.*	»	68,13

Siffatte soluzioni corrispondono a gram: 0,01 di zinco per ogni cent: cub: — E qualunque di esse è precipitata in solfuro di zinco, quando vi si versa una soluzione di solfuro di sodio. — Ma per conoscere quando la precipitazione sia esattamente compiuta, hassi ricorso come indicatori all'uno, o all'altro dei seguenti reattivi, cioè:

a - **Al Sesquiossido di ferro sospeso nel liquido,**

b - **Al Protocloruro di Nickel,**

c - **Alla Carta preparata con soluzione di piombo.**

Graduerassi pertanto la soluzione del solfuro alcalino versandone goccia a goccia mediante il beccuccio in un volume determinato di soluzione zincifera *(per es:* 30, o 50 *cent: cub:)* e si osserverà di tanto in tanto, se una piccolissima quantità del liquido misto, fatta cadere sopra una superficie di porcellana irrorata di soluzione di protocloruro di nickel, non incominci a colorirla di nero. — Egli è a questo punto preciso che la precipitazione dello zinco è completa, avvegnachè il solfuro sodico non reagisca sul sale nickelico, se non quando tutto lo zinco è previamente precipitato.

Lo stesso è da dirsi, dello effetto che esercita la soluzione mista sulla carta, o sulla soluzione piombifera. *(Vedi pag. 572)*, i quali reagenti pure annerisconsi per qualunque lieve eccesso vi sia di solfuro sodico libero.

Espediente acconcissimo è pur quello di versare nella soluzione ammoniacale dello zinco, una qualche goccia di percloruro di ferro, pel quale precipitansi immantinente dei fiocchi rossi di idrato di sesquiossido di ferro, natanti nel liquido. — L'operatore osserverà che tali fiocchi ferrici non si coloriranno in nero (così che tutta la massa del liquido muta d'aspetto) se non quando la totalità dello zinco sia precipitata in solfuro.

Applicazione tecnica del processo

Esercizio analitico

Dato che il minerale zincifero contenesse oltre il ferro, eziandio del manganese, del piombo, e del rame, disciogliérassi nell'acido cloroidrico, (e azotico ove occorra) e la soluzione si evaporerà per modo che l' acido eccedente sia dissipato.

Il residuo riprenderassi con acqua, si neutralizzerà con carbonato di soda, quindi se ne precipiterà il ferro mediante lo acetato di soda fatto reagire a temperatura di ebollizione. — Separato il ferro in sesquiossido per filtrazione, puossi determinare la precipitazione del manganese mediante una corrente di cloro gassoso, ovvero aggiungendo al misto un poco di bromo, e scaldando. *(Filtrasi)*.

Se il minerale contenesse del piombo, si eliminerebbe del tutto, aggiungendo alla primitiva sua soluzione negli acidi, una qualche goccia d'acido solforico, ed evaporando come fu detto. — L'acqua scioglie in appresso lo zinco, il ferro, ed il manganese, e questi si separano come accennammo.

Se il minerale contenesse del rame, converrebbe previamente determinarne la precipitazione dalla soluzione acidula dello zinco, mediante il solfido idrico.

Il liquido filtrato debbesi mescolare con un poco d'acido azotico, evaporare a secchezza, riprendere con acqua, alcalizzare fortemente con ammoniaca, e analizzare con la soluzione volumetrica del solfuro, facendo base del calcolo la sua quantivalenza previamente accertata.

Lo Zinco e gli altri Metalli

Da tutti i metalli del 1° Gruppo, e cioè:

1° - Dall'	**Arsenico** —	**Antimonio** —	**Stagno** —	**Rame**
	Oro —	**Platino** —	**Piombo** —	**Cadmio**
	Argento —	**Mercurio** —	**Bismuto** —	**Palladio**

Si separa agevolmente lo zinco, essendo acide le soluzioni, per la sua non precipitabilità mediante il solfido idrico.

2° - Dalla	**Potassa** —	**Soda** —	**Barite** —	**Calce**
	Magnesia —	**Litina** —	**Ammoniaca**	

Si separa per la sua precipitabilità mediante il solfuro d'ammonio. — Riterrassi come regola generale la convenienza di ridurre sempre le soluzioni in acetati acidi, e precipitarne quindi lo zinco mediante il solfido idrico.

Dagli altri metalli del gruppo cui più specialmente appartiene può separarsi lo zinco coi procedimenti che ci gioverà qui ricordare.

Lo Zinco dal Manganese

Esercizio

Ridurrassi la soluzione qualsiasi, se non è acetica, in soluzione d'acetati mediante lo acetato di soda. — Aggiungasi ancora acido acetico e facciasi passare una continuata corrente di solfido idrico, il quale precipita totalmente lo zinco in solfuro, rimanendo il manganese disciolto. — La soluzione non contenga acidi organici, fuori dell'acido acetico. *(Vedi Solfuro di zinco).*

Puossi ridurre libera d'acidi inorganici la soluzione, precipitando tutto con del carbonato di soda, e ridisciogliendo il precipitato complesso con l'acido acetico.

Zinco — Cobalto — e Nickel

Similmente, sia acetica la soluzione complessa, e relativamente molto l'acido acetico libero; quindi si agisca con l'idrogeno solforato in corrente.

Il solfido idrico precipita lo zinco in solfuro. — Per la separazione successiva del nickel dal cobalto. *(Vedi pagina 1015).*

Zinco — e Ferro

Il ferro sia in stato di sale ferrico. — In tal condizione l'aggiunta dell'ammoniaca in forte eccesso determina la precipitazione del sesquiossido, mantenendo in soluzione la totalità dello zinco, precipitabile quindi in condizione di solfuro, mediante il solfidrato ammonico. *(Vedi precedentemente).*

Ovvero, se il sesquiossido di ferro relativamente abbondi, aggiungerassi dello acetato di soda alla soluzione complessa, la quale se fosse anco acida assai, verrà previamente neutralizzata con del carbonato di soda. — Lo acetato di soda, e la ebollizione determinano la precipitazione totale del sesquiossido ferrico, e quindi hassi lo zinco tutto nel liquido fatto limpido per filtrazione.

Peraltro, gioverà sempre ridisciogliere il sesquiossido di ferro nell'acido cloroidrico, e da questa novella soluzione riprecipitarlo con l'ammoniaca, la quale in tal caso riterrà completamente il poco ossido di zinco travolto per avventura col ferro nella prima precipitazione.

Talvolta conviene attaccare gli ossidi misti, che invece con l'acido acetico, (che male li scioglierebbe se fossero stati calcinati) con l'acido solforico concentrato, in capsula di platino. — La soluzione solforica convertesi quindi in soluzione acetica, mediante lo acetato baritico. — Filtrasi, ed hassi nel liquido:

Acetato di zinco — Acetato di ferro-ferrico
Acetato di bario — e Acido acetico.

Il solfido idrico precipita completamente lo zinco in solfuro, e non precipita nè il ferro, nè il bario. — La soluzione rendasi bene acida d'acido acetico.

Quando il liquido misto, cioè di zinco e di ferro contenga quest'ultimo in stato di *sale ferroso,* conviene riscaldarlo con un poco d'acido azotico, e pure aggiungervi alcun poco di clorato potassico, per convertire il sale ferroso in ferrico.

Il sesquiossido di ferro dall' ossido di zinco può altresì separarsi:

a - Mediante il Carbonato di barite a freddo; } V: Ferro
b - Mediante il Succinato d' Ammoniaca. }

Zinco — e Nickel

Aggiungasi alla soluzione mista, concentrata, un buono eccesso di potassa caustica, e successivamente dell'acido cianoidrico, così che entrambi i metalli sieno tenuti in soluzione di cianuri doppi. — Da cosiffatta soluzione il solfuro di potassio *(non già quello d' ammonio)* precipita completamente lo zinco in solfuro. — Il liquido filtrato fatto bollire con acqua regia, fornisce il nickel precipitato mediante l' ammoniaca, come ossido idrato, valutabile nel modo che precedentemente vedemmo.

Zinco e Alluminio

Se gli ossidi misti fossero mal solubili per aver subìto una calcinazione, si tratteranno con acido solforico, e la soluzione scomporassi quindi con acetato di barite, come accennammo parlando della separazione del ferro. *(Vedi).*

Nei casi normali di facile solubilità degli ossidi misti, si neutralizzerà la soluzione con del carbonato di soda, quindi si tratterà con dello acetato sodico, e successivamente essendo il liquido acido d' acido acetico, se ne precipiterà lo zinco in solfuro, mediante il solfido idrico in corrente.

La potassa caustica scioglie l' ossido d' alluminio, e l' ossido zincico. — Il solfido idrico vale a precipitarne lo zinco solitamente in solfuro. - L'allumina resta disciolta *(Vedi Allumina)* e questa successivamente può separarsi acidulando la soluzione alcalina , e precipitandola alla temperatura della ebollizione, mediante il cloruro d'ammonio, l'ammoniaca etc.

GRUPPO II.

Sezione B —	**Alluminio** — **Torio**		
	Glucinio — **Ittrio** — **Erbio**		
	Zirconio — **Cerio** — **Titanio**		
	Tantalio — **Cromo** — **Niobio**		

Metalli terrosi — Caratteri chimici

a - Le soluzioni di questi metalli non sono precipitate dal solfuro d'ammonio, come *Solfuri*, bensì come *Idrati gelatinosi*.

b - Il solfido idrico non le precipita minimamente;

c - Gli ossidi isolati non posseggono reazione alcalina. Sono insolubili nell'acqua, e dopo la calcinazione difficilmente sciolgonsi eziandio negli acidi.

d - Nè lo idrogeno, nè il carbonio valgono a ridurli in condizione metallica, comecchè si riscaldino.

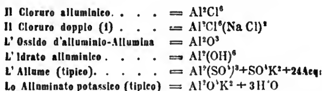
Faran subbietto della trattazione di questo capitolo segnatamente l'*Alluminio ed il Cromo.*

RADICALE ALLUMINIO — ALLUMINIFERI

ALLUMINIO. — **Peso atomico 27,5 — Simbolo** (Al^2 **esatomico**).

L'alluminio è bianco più del platino, e men dell'argento. Pesa 2,56, vale a dire 4 volte meno dell'argento, e qualche poco meno del vetro. — Tenace, malleabile assai, fusibile, inalterabile all'aria umida, o secca; — inattaccabile a freddo dagli acidi solforico, e azotico; solubile nell'acido cloroidrico, attaccabile dagli alcali, dal cloruro di sodio, e sembra altresì dall'acqua bollente. — Se contiene del silicio, siccome è ovvio, manda inumidito l'odore della ghisa, dipendentemente da traccie di idrogeno siliciato. Se sciolgasi di tale alluminio nell'acido cloroidrico concentrato, la sensazione è molto più forte.

L' alluminio non può amalgamarsi. — Sono principali composti dell' alluminio:



Il Cloruro alluminico. . . .	$= Al^2Cl^6$
Il Cloruro doppio (1) . . .	$= Al^2Cl^6(Na\,Cl)^2$
L' Ossido d'alluminio-Allumina	$= Al^2O^3$
L' Idrato alluminico	$= Al^2(OH)^6$
L' Allume (tipico).	$= Al^2(SO^4)^3 + SO^4K^2 + 24$ Acq:
Lo Alluminato potassico (tipico)	$= Al^2O^4K^2 + 3H^2O$

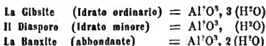
L' Ossido — Allumina cristallizzata

Esempj naturali

Corindone	— se scolorita	Zaffiro	— se azzurro
Rubino	— se rosso	Ametista	— se rossigno
Topazzo	— se giallo		

Indipendentemente dalla forma cristallina, che è sempre del sistema romboedrico, il colore vario sovraccennato è devoluto alla presenza di tracce d' ossidi metallici estranei.

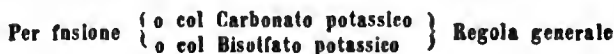
Lo smeriglio comune è dell' allumina minutamente cristallizzata, mista ad ossido ferrico; Lo idrato alluminico, cui di sopra accennammo esiste nativamente, e costituisce ne' suoi più distinti esemplari.



La Gibsite	(Idrato ordinario)	$= Al^2O^3, 3\,(H^2O)$
Il Diasporo	(Idrato minore)	$= Al^2O^3, \ (H^2O)$
La Bauxite	(abbondante)	$= Al^2O^3, 2\,(H^2O)$

Quest' ultimo serve alla fabbricazione dello alluminato di soda.

L' allumina se abbia subìto l' azione d'un forte riscaldamento, difficilmente si scioglie negli acidi. — L'idrato per converso è solubilissimo. — I composti alluminici refrattarj all'azione dell'acido cloroidrico, possono venire attaccati dall'acido solforico concentrato. — Se pur questo non valga allo effetto, renderansi solubili:



Per fusione { o col Carbonato potassico
o col Bisolfato potassico } Regola generale



(1) La *Criolite* è un' importantissimo minerale $= Al^2Fl^6 + 6\,Na\,Fl$)

Sali d' Allumina e Reagenti

Esperienze varie

I sali d' alluminio sono incolori, se l' acido è scolorito. Quelli solubili, arrossano le carte di laccamuffa.

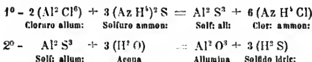
Sono precipitati in bianco
- **Dal Carbonato di Potassa, o di Soda**
- **Dal Solfidrato ammonico**
- **Dagli Alcali idrati (Potassa, — Soda)**
- **Dal Fosfato di Sodio**

Il precipitato è di idrato alluminico, bianco, gelatinoso, eccetto che se è determinato dal fosfato di soda, nel qual caso, è di Fosfato alluminico $= 2(Ph\,O^4)\,Al^2$. — Lo idrato suddetto, ed altresì il fosfato sciolgonsi agevolmente nel-l' idrato potassico.

Non si discioglie in un eccesso del reagente il precipitato prodotto dal solfidrato ammonico. Sciogliesi alcun poco quello prodotto dai carbonati alcalini, e dall' ammoniaca, se i reagenti eccedano assai.

Il fosfato alluminico summentovato, che agevolmente si scioglie negli alcali soda, o potassa, ed anco negli acidi, non si discioglie nell' acido acetico a caldo.

Del resto, il fenomeno della precipitazione dell' idrato alluminico e non già del solfuro, mediante il solfidrato ammonico, puossi per avventura spiegare, secondo il diagramma seguente:



$$1^{o} - 2\,(Al^2\,Cl^6) + 3\,(Az\,H^4)^2\,S = Al^2\,S^3 + 6\,(Az\,H^4\,Cl)$$

Cloruro allum: — Solfuro ammon: — Solf: all: — Clor: ammon:

$$2^{o} - Al^2\,S^3 + 3\,(H^2\,O) = Al^2\,O^3 + 3\,(H^2\,S)$$

Solf: allum: — Acqua — Allumina — Solfido idric:

Nella quale interpetrazione formerebbesi dapprima il solfuro (siccome suole negli altri casi) ma questo poi si scomporrebbe a contatto dell'acqua per dare origine al-l' idrato, e al solfido idrico.

La soluzione potassica del fosfato alluminico, è riprecipitata dal cloruro d' ammonio. — La stessa soluzione potassico-alluminica, vuoi del fosfato, o vuoi dell'idrato, è precipitata dai silicati alcalini. — Nel caso del fosfato alluminico sciolto dalla potassa, il silicato alcalino pre-

cipita un silicato alluminico, mentre la totalità dell'acido solforico resta disciolto come fosfato.

Il *Cloruro di bario*, e l' *Acqua di barite*, precipitano dalla soluzione potassica del fosfato alluminico, l'acido fosforico tutto come fosfato di bario, mentre se la potassa ecceda, tutta l'allumina resta disciolta.

Il *Solfato acido di potassio* aggiunto ad una soluzione assai concentrata di un sale alluminico, determina in quella la formazione dello allume, o solfato allumino fosforico, che per raffreddamento si separa in cristallini ottaedrici $= (Al^2 (SO^4)^3 K^2SO^4 + 24$ *acqua*.

Il *Carbonato di Barite* a freddo precipita lentamente, ma totalmente l'allumina da suoi sali.

Lo *Iposolfito di sodio* precipita dalle soluzioni dei sali alluminici; lo idrato d'allumina misto allo zolfo, ne svolge dell'anidrido solforoso, ed ingenera un sale di sodio.

Si operi facendo bollire assai lungamente — *(Vedi in appresso)*.

Proprietà alla quale fassi di frequente ricorso nelle investigazioni analitiche, ella è questa cioè: — le soluzioni dell'allumina nella potassa, o nella soda caustiche, sono scomposte dal *Cloruro d'ammonio*, il quale aggiunto in quantità sufficiente, e fatto bollire nel misto, determina la completa precipitazione dello idrato alluminico. — Similmente, sono siffatte soluzioni scomposte per la neutralizzazione dell'alcali mediante un acido, l'acido cloroidrico, e la successiva neutralizzazione con l'ammoniaca, sia pure eccedente.

Il *Solfidrato ammonico* non vale a scomporre le soluzioni alcalino-alluminiche.

Al cannello, — Quando un composto alluminico viene affuocato sul carbone e quindi inumidito da qualche poco di azotato cobaltico, e novellamente affuocato, riducesi in un composto non fuso di colore azzurro più o meno intenso, caratteristico. Non è più caratteristico dell'allumina, se il composto si fonde.

Valutazione dell'Allumina

Esercizio d'analisi qualitativa

Abbiamo già detto, che i composti alluminici, o sono solubili direttamente nell'acqua, o nell'acido cloroidrico; o se insolubili, rendonsi attaccabili trattandoli con acido solforico concentrato; ovvero facendo loro subire un forte grado di riscaldamento insieme a del bisolfato potassico, entro un crogiuolo di platino.

Ciò premesso, e data la soluzione alluminica, puossene precipitare l'ossido nell'uno, o nell'altro dei seguenti modi, cioè:

1° - **Mediante il Solfidrato d'ammonio;**

2° - **Mediante l'Ammoniaca in liquidi acidi;**

3° - **Per mezzo dello Iposolfito di soda;**

4° - **Finalmente col Carbonato ammonico.**

Avvertenze

a - Le soluzioni debbono essere scevre d'acido fosforico;

b - Se fassi uso dell'ammoniaca, i liquidi conterranno del cloruro d'ammonio; non saranno diluiti, nè l'ammoniaca sarà versata in troppo sensibile eccesso, onde non si verifichi una parziale soluzione dell'allumina precipitata;

c - Sono sostanze impedienti la completa precipitazione dell'allumina, lo zucchero, l'acido tartarico, l'acido citrico, ed in genere le sostanze organiche. — Tali sostanze possono eliminarsi aggiungendo del nitro alla soluzione, e del carbonato di soda, od evaporando a secchezza, ed a fusione in capsula di platino. Il residuo riprendesi con acido cloroidrico, e se ne precipita l'allumina come fu detto.

Migliore reagente di tutti è il *Solfidrato d'ammonio*, ma non può esservi simultaneità d'altri metalli, similmente precipitabili.

Ancora lo *Iposolfito sodico* precipita completamente l'allumina mista con zolfo come precedentemente accennammo. Fa d'uopo operare con soluzioni non contenenti più di gram: 0,2 d'allumina, per ogni 50 cent: cub: e far bollire fintantochè cessi del tutto l'odore dell'ani-

dride solforosa che si sviluppa. — Tale procedimento vale a separare l'allumina dal ferro, e dal manganese che restano in soluzione. — L'allumina impura di zolfo, si residua in ossido valutabile, dopo la calcinazione.

I lavacri dell'allumina debbonsi fare per decantazione, almeno fino ad un certo punto; poi si raccoglie sul filtro, ed ivi si compie l'opera, fintantochè l'acqua dei lavacri non dia residuo alcuno per evaporazione.

L'allumina raccolta puossi staccare dal filtro, ripiegando questo sopra se stesso successivamente in più sensi, per modo che tutto il precipitato gelatinoso riducasi in una piccola massa raccolta insieme, la quale fassi passare dal filtro dentro il crogiuolo di platino in cui debbe assoggettarsi alla calcinazione.

Questa condurrassi scaldando poco ed in crogiuolo coperto perchè decrepita in sul principio, e spingendo poi fortemente l'opera del calore fino a peso costante. L'allumina disidratandosi perde considerevolmente del suo volume, e se per imperfetti lavacri contenesse del cloruro d'ammonio, parte dello alluminio disperderebbesi, come cloruro.

Caratteri

a – **Bianca — insipida — Insolubile nell'acqua pura;**
b – **Solubilissima nella Potassa, nella Soda, nell'Etilammina;**
c – **Appena appena solubile nell'Ammoniaca concentrata;**
d – **Insolubile nel Carbonato ammonico.**

Dicemmo già che difficilmente si scioglie negli acidi, quando ha subito un forte riscaldamento (1). A calor bianco intenso si fonde.

Composizione mol: $= 143 \left\{ \begin{array}{l} \textit{Alluminio}\ Al^2.\ 93 - 53{,}39 \\ \textit{Ossigeno}\ \ O^3.\ 48 - 46{,}60 \end{array} \right\}$ **P: 100**

NB. Quando si precipita nei consueti modi l'allumina da una dissoluzione solfatica, è difficile che essa non contenga pur sempre alcun poco d'acido solforico. — Una fortissima calcinazione mediante il cannello a gas può eliminarlo del tutto. — Altrimenti fa d'uopo ridiscioglierla nell'acido cloroidrico, e riprecipitarnela novellamente con l'ammoniaca.

(1) L'acido solforico (P: 8 e P: 2 acqua) la scioglie assai prontamente.

L'Alluminio ed altri metalli

Separazione dell'Allumina dagli altri ossidi

Di tutti i Metalli del 1° gruppo	**Arsenico** —	**Antimonio** —	**Stagno**
	Oro —	**Platino** —	**Piombo**
	Argento —	**Mercurio** —	**Bismuto etc.**

Possiamo separare l'allumina *(Alluminio)* in soluzioni acide mediante il solfido idrico, il quale travolge in solfuri insolubili tutti i precitati metalli, senza punto precipitarne l'allumina. — Dal liquido filtrato ottiensi puro l'ossido idrato nei modi già superiormente descritti.

Non puossi profittare della solubilità dell'allumina nella potassa, per separarla da quelli ossidi che sono insolubili in tal reagente; avvegnachè sempre rimanga dell'allumina inseparabilmente promiscuata allo idrato, o all'ossido, che non si scioglie. Solamente quando l'allumina sia in relativa proporzione di 1 per 100 circa, puossi far conto di separarla completamente per opera della potassa.

Separazione dell'Allumina

Dai Metalli, o dagli Ossidi del 3° e 4° gruppo.

3° Gruppo		4° Gruppo	
Bario	— Barite	Potassio	— Potassa
Stronzio	— Stronziana	Sodio	— Soda
Calcio	— Calce	Litio	— Litina
Magnesio	— Magnesia	Ammonio	— Ammoniaca

Metodo generale

Possono separarsi respettivamente dai loro sali in simultanea presenza l'*Ammoniaca* dall'allumina, eliminandola mediante la lissivia di potassa, o di soda, e raccogliendo il prodotto in liquidi acidi graduati — *(Vedi Ammoniaca)*. — Nel liquido residuale hassi l'ossido d'alluminio in soluzione potassica, e da essa separabile mediante il cloruro ammonico. *(Vedi)*. Dalla *Potassa,* o dalla *Soda*, puossi isolare l'allumina (essendo le soluzioni complesse in condizione salina, o tali riducendole per neutralizzazione mediante l'acido cloroidrico), precipitandola

con l' ammoniaca secondo i precetti di pratica già descritti. — La soluzione contenga del cloruro d'ammonio; l'ammoniaca precipitante sia in bastevole, e non soverchio eccesso, i liquidi sieno concentrati.

Potassa, Soda, ed Allumina, se riducansi in azotati e questi moderatamente calcininsi in crogiuolo di platino, (temp: 250) daranno per residuo insolubile l' allumina. — L'acqua asporta gli azotati, e azotiti di potassa e di soda, e quand'anche di calce, di magnesia, e di barite. *(Processo di separazione).*

Dalle *Terre alcaline* in generale, separasi l'allumina precipitandola mediante l' ammoniaca nella soluzione salina complessa, la quale dovrà contenere del cloruro d'ammonio, e dovrà farsi bollire alquanto, dopo l'aggiunta dell'ammoniaca, durando nel riscaldamento finantochè si sente odore d'ammoniaca, ovvero finchè la carta di curcuma inumidita, si arrossa per gli effluvi svolgentisi dal liquore bollente.

Bada, che l' allumina così separata può contenere in principio alcun poco di magnesia, di carbonato di calce, di barite, o di stronziana, secondo i casi; — ma questi prodotti per una ebollizione protratta col cloruro d'ammonio si ridisciolgono, per modo che finalmente il precipitato non consta che di allumina sola (1). — Le basi summentovate si separano successivamente nei modi che descriveremo in appresso.

L'Allumina dagli altri Metalli del suo gruppo

Cobalto — Nickel — Manganese — Zinco

L' *Allumina* può separarsi dai metalli, o dagli ossidi dei sopracitati metalli disciolti già in condizione di cloruri, mediante il carbonato di barite polverulento, artificiale, operando per contatto a freddo, e con agitazione frequente. — Siffatti metalli in stato di protosali non sono scomposti dal carbonato baritico, mentre l'allumina totalmente è precipitata. — Dal misto dello eccedente sale baritico insolubile, e dell' allumina, si separa poi questa

(1) O può contenere tutt' al più tracce invalutabili di magnesia e di silice, se si fece bollire in recipienti di porcellana, o di vetro.

ultima mediante l' acido solforico che la discioglie. — Il resultante solfato alluminico si decompone susseguentemente con l' ammoniaca, ed il cloruro d' ammonio nei modi già detti. *(Vedi).*

Il quesito è quindi ridotto a separare dalla primitiva soluzione.

Il *Cobalto*, il *Manganese*, il *Nickel (V: pag: 1025, 1037).*

L' Allumina dal Ferro

Ossido d' Alluminio — e Sesquiossido ferrico

(Vedi quello che ne dicemmo a Ferro — pag: 1079).

Allumina — ed Acido fosforico

(Vedi a pagina 718).

Fosfati d' Allumina in generale — *(Wavellite)*

Esempj d' analisi

Acido fosforico. .	P:	34,65	Acido fosforico . .	P:	34,29
Acido fluoroidrico .	»	0,25	Acido fluoridrico .	»	1,78
Allumina . . .	»	34,00	Allumina. . . .	»	36,39
Acqua	»	28,75	Acqua	»	25,34
Oss: di ferro e mang:	»	2,15	Oss: di ferro, e mang:	»	1,20

Sonvi fosfati alluminici che l' acido cloroidrico agevolmente discioglie; ma alcuni, e tra questi il minerale summentovato appena è scomposto da tal reagente. — Fa d' uopo nei casi generali della insolubilità, fondere un peso determinato del prodotto già polverizzatissimo, con dello idrato di potassa in un crogluolo d' argento, ed in appresso sciogliere la massa nell' acido cloroidrico, diluirla alquanto, ed aggiungervi quindi dell'acido tartarico in sensibile quantità, e finalmente dell' ammoniaca. — Rimarrà limpido il liquido, se l' acido tartarico basta allo scopo. — Nella soluzione così preparata si aggiungono allora del solfato di magnesia disciolto, del cloruro d' ammonio, e dell'ammoniaca ed il misto non riscaldato, ed in vaso chiuso si abbandona al riposo per 24 ore. — Quindi si filtra, si lava con ammoniaca diluita il precipitato formatosi *(Fosfato d'Ammonio, e Magnesio)* quindi per maggiore esattezza si ridiscioglie nell' acido cloro-

idrico, vi si aggiunge alcun poco d'acido tartarico (il quale impedisce la precipitazione dell' allumina) e novellamente dell'ammoniaca. — Tale operazione ha per scopo di separare dal doppio sale precipitato alcuna parte di ossido ferrico, d'allumina, e di tartrato basico di magnesia, travolti insieme nella precipitazione.

Nei liquidi filtrati, e riuniti hassi l' allumina tutta separabile:

1° - Per neutralizzazione con carbonato di soda. — In questo caso dovrassi far bollire il miscuglio fino alla cessazione dei vapori ammoniacali, e quindi aggiungere poca ammoniaca come precipitante. — Ovvero:

2° - Aggiungerassi dello azotato di potassa, (*nitro*) al misto salino, si evaporerà a secchezza, e calcinerassi a rosso il residuo. — Il quale sciolto novellamente nell'acido cloroidrico, darà l' allumina separata dalla magnesia mediante il carbonato baritico. *(Vedi)* — e successivamente dal ferro, mediante i procedimenti descritti.

ESEMPLARI MINERALOGICI

Allumina

Allunite 1.			Allunite 2.			
Silice	P:	28,40	Silice	P:	0,45	26,30
Acido solforico	»	27,03	Acido solforico	»	19,35	27,00
Allumina	»	31,80	Allumina	»	32,50	26,00
Potassa	»	5,79	Potassa	»	0,35	7,30
Perossido di ferro	»	4,44	Protossido di ferro	»	0,45	4,00
Acqua	»	1,82	Acqua	»	4,70	8,20
In parti		100,00	*In parti*		100,00	100,00

Allumi ammoniacali

Allumina	P:	21,602	Allumina Solfato di	P:	36,688
Ammoniaca	»	3,721	Solfato d'ammoniaca	»	12,478
Magnesia	»	0,115	Solfato di magnesia	»	0,337
Acido solforico	»	36,065	Acqua	»	48,390
Acqua	»	46,390			

Allume comune naturale

di Roma			*d' Inghilterra*		
Allumina	P:	10,50	Allumina	P:	10,33
Acido solforico	»	30,40	Acido solforico	»	29,03
Protoss: di ferro	»	10,40	Potassa	»	10,40
Acqua	»	48,70	Acqua	»	50,19

Allume normale $= K^2 Al^2 S^4 O^{16} + 24$ Acqua

Potassio	8,24	— K^2 = 78,28	Potassa	10,32
Alluminio	5,79	— Al^2 = 55,00	Allumina	11,26
Zolfo	13,48	— S^4 = 128,00	Acido solforico	35,08
Ossigeno	26,99	— O^{16} = 256,00		
Acqua	45,50	— Ac: = 432,00	Acqua di cristall:	43,32

Vedi del resto a Cromo — Allume di Cromo-d'Ammoniaca.

RADICALE CROMO — E CROMIFERI

Il Cromo è un metallo tetratomico; ovvero che ha 4 centri d' affinità.

Il suo peso atomico è = 53,5 — Simbolo Cr. — Ricordiamo la serie dei suoi composti instituendone un parallelo con quelli del ferro, e del manganese.

OSSIDI	del Cromo		del Ferro		del Manganese
Protossido.	$Cr O$	—	$Fe O$	—	$Mn O$
Ossido salino.	Cr^3O^4	—	Fe^3O^4	—	Mn^3O^4
Sesquiossido	Cr^2O^3	—	Fe^2O^3	—	Mn^2O^3
Biossido.	$Cr O^2$	—	manca	—	$Mn O^2$
Anidrido cromico . .	$Cr O^3$	—	$Fe O^3$	—	$Mn O^3$
Anidrido percromico .	Cr^2O^7	—	manca	—	Mn^2O^7

NB. — Non conosconsi isolatamente gli anidridi cromico, e manganico, ma bensì gli acidl, e i sali che ne derivano.

I due cloruri di cromo, corrispondono a $Cr Ch^2$ e Cr^2Ch^6.

I sali del cromo possono essere corrispondenti con gli ossidi al minimo, o al massimo come suol dirsi, cioè a

$$Cr O, \text{ o a } Cr^2O^3 \left(\text{del quale hassi lo } \textit{Idrato} = \left.\begin{matrix} Cr^2 \\ H^6 \end{matrix}\right\} O^6\right)$$

I sali al minimo corrispondenti ai sali ferrosi, sono instabilissimi. — Precipitano con gli alcali in bruno cupo che volge presto a colore men fosco. — I sali al massimo danno un precipitato violetto solubile in un eccesso del reagente, ma di bel nuovo precipitabile per la ebollizione. — L' acido solfidrico non precipita nè gli uni nè gli altri sali di cromo; bensì li precipitano il solfidrato d' ammoniaca, e i solfurl alcalini.

I Cromati posseggono per lo più un colore giallo, o rosso. — Sono solubilissimi quelli alcalini, cristallizzano facilmente, e sono isomorfi coi relativi solfati. — La formula dei *dicromati*, o bicromati anidri corrisponde a



$$\left.\begin{matrix} Cr O^2 \\ Cr O^2, Me^2 \end{matrix}\right\} O^3 = K^2Cr O^4, Cr O^3 \text{ (Per es:)}$$

Sali di Sesquiossido di Cromo e reagenti

Generalità

Il sesquiossido di cromo è una polvere verde che ottiensi per calcinazione dello idrato, precipitabile nel modo di che dirassi. — È insolubili negli acidi l' ossido che subì la calcinazion; e lo idrato per converso è solubilissimo, ed è da esso che derivano appunto i sesquisali cromici, verdi generalmente, o violetti.

Il sesquiossido insolubile, fuso con carbonati alcalini, ed un poco di nitro convertesi in acido cromico e conseguentemente in cromato, che l' acqua discioglie. — Per tal modo rendonsi analizzabili esso ed i suoi derivati. — Ancora puossi il sesquiossido di cromo insolubile ridurre in acido cromico per mezzo del biossido piombico, o del permanganato potassico. Infatti, basta d'aggiungere alla soluzione potassica del sesquiossido cromico, un poco di perossido piombico, e far bollire il miscuglio, perchè il liquido contenga ormai l' acido cromico in cromato alcalino.

Puossi ottenere una soluzione sesquicromica, ovvero un sale di sesquiossido, facendo bollire il bicromato potassico (per es:) disciolto nell' acqua con un poco d'acido cloroidrico, ed aggiungendo a poco a poco dell' alcool fintantochè la soluzione abbia acquistato un bel color verde deciso. — Svolgesi intanto dell' anidrido carbonico, cessando il quale la trasformazione è compiuta.

I sali di sesquiossido cromico, *sali cromici*, presentano due molto differenti modificazioni; e cioè possono essere:

a - **Sali cromici verdi** }
b - **Sali cromici violetti** } **e rossi per luce trasmessa.**

La modificazione verde si produce tutte le volte che il sale di cromo è preparato alla temperatura di + 100 gradi. — Producesi la modificazione violetta se il sale è ottenuto a freddo; e questa può trasmutarsi nell'altra, cioè in quella verde, mediante la ebollizione. — Per converso, le soluzioni verdi, passano grado a grado alla lunga nella modificazione violetta. — Tal fenomeno vedesi procedere rapido con lo azotato di sesquiossido di cromo; e

basta anco aggiungere un poco d' acido azotico a dello allume verde di cromo, perchè la trasmutazione rapidamente si compia.

Sono incristallizzabili i sali verdi di cromo
Cristallizzano facilmente quelli violetti

Altri caratteri chimici differenziano notabilmente queste due modificazioni dei sali cromici. — Per es: lo *Azotato d' argento* non precipita che i $^{2}/_{3}$ del cloro, dal cloruro verde di cromo.

Il *Cloruro di bario* non precipita completamente l'acido solforico dai sali verdi, almeno alla temperatura ordinaria.

Per converso, sperimentando con le soluzioni violette dei sali cromici, sono precipitati completamente il cloro, e l' acido solforico, nelle condizioni sovraccennate. Veggasi ancora il seguente fatto;

L'*Ammoniaca* precipita dalle due soluzioni, vuoi verde, o violetta il sesquiossido idrato; ma l' ossido verde non si discioglie in un eccesso dell'ammoniaca precipitante; mentre benissimo sciogliesi in rosso la modificazione violetta.

Il *Fosfato* violetto di cromo (insolubile) a contatto dello azotato d'argento, trasformasi prontamente anco a freddo in fosfato giallo d' argento ; — il fosfato verde è insuscettibile di cosiffatta trasformazione.

Vegga ulteriormente lo studioso le reazioni seguenti:

La *Potassa,* o la *Soda* precipitano le soluzioni dei sesquisali di cromo in verde di idrato, solubile in verde per un eccesso dell' alcali precipitante, e separabile in stato di ossido anidro insolubile, mediante la ebollizione protratta.

L' *Ammoniaca* opera similmente, precipitando l'ossido grigio verdastro, il quale a poco a poco si scioglie in un eccesso del reattivo, se la modificazione del sale è quella violetta.

Il *Carbonato di barite* a freddo, e lentamente determina la completa precipitazione dell'ossido idrato di cromo da entrambe le modificazioni sopradescritte.

I *Carbonati alcalini* precipitano in verde i sesquisali cromici, ed un eccesso del precipitante ridiscioglie alcun

poco dell' idrato di sesquiossido, colorandosi in verde.— la ebollizione non determina la separazione del composto disciolto.

Nè il *Ferrocianuro* nè il *Ferricianuro* potassici precipitano i sesquisali cromici.

Il *Solfidrato ammonico* ne precipita l' idrato di sesquiossido, insolubile in un eccesso del reagente. — La reazione è similissima a quella che presenta l'allumina nelle medesime condizioni.

Il *Solfido idrico* non vi determina effetto.

Avvertenze generali. — La presenza dell'acido tartarico può impedire in tutto od in parte la precipitazione dell'ossido di cromo in tutte le contingenze sovraccennate, sieno pure le soluzionl verdl, o violette, od azzurre. Operando la riduzione dell' acido cromico mediante l' acido tartarico, la resultante soluzione ha color rosso violetto, e se vi si affonda dell'ammoniaca a freddo, farassi verde, peraltro senza formazione di precipitato.

Producono simili effetti l'acido ossalico, e gli ossalati alcalini. — Negli ossalati violetti di cromo e per es: di potassio, o di sodio, sono larvate le proprietà non solo dell'ossido cromico; ma altresì quelle dell'acido ossalico, tanto che questi sali non precipitano altrimenti la calce, se non quando per la ebollizione lungamente subìta, il sale violetto mutossl in verde. — L' acido acetico si comporta, come impediente, in modo non guari diverso.

Al *Cannello* tutti i composti cromici comunicano ai varj fondenti, borace, fosfato di soda etc: uno splendido color verde. — La flamma sola del cannello non modifica il sesquiossido. — Il borace lentamente lo scioglie, e cimentato sul filo di platino nella parte della flamma più interna, la perla è verde, e può essere di color rosso cupo se la quantità del sesquiossido è grande, e se la temperatura è fortissima, e esterna. — In generale, il colore verde delle perle cosiffatte dl cromo, apparisce dopo il raffreddamento.

Non si riduce in cromo metallico nessun composto cromico, comecchè si cimenti sul carbone, o col carbone, e col carbonato di soda, ed a qualunque temperatura.

Havvi rapporto d'analogia tra l'ossido di cromo, e l'allumina.

1° - Per non essere entrambi precipitabili dal solfido idrico:

2° - Per essere precipitati dall'ammoniaca, e dal cloruro d'ammonio;

4° - Per essere precipitabili dalla potassa, ed il precipitato essere solubile nell'alcali eccedente.

Lo idrato alluminico, come quello cromico, calcinati sciolgonsi difficilmente negli acidi.

L' Acido Cromico — ed i Cromati

L' Anidrido $= Cr\,O^3$ — **L' Idrato** $Cr\,O^4\,H^2$ **(ignoto)**

Ottaedri bislunghi, di color giallo rancio intenso, deliquescenti. Solubilissimi nell'acqua, disidratabili per riscaldamento ed insiememente decomponibili in cromato cromico, o sesquiossido, e ossigeno. — Solubili nell'alcool un poco acquoso. L'alcool anidro può per questo contatto anco inflammarsi.

L'acido cromico è un valevolissimo reagente di ossidazione; distrugge i colori vegetali, ed è ridotto in ossido cromico verde dalle sostanze organiche. Similmente agiscono l'acido solforoso, il solfido idrico, il solfato ferroso.

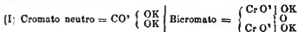
I *Cromati alcalini* sono solubili nell'acqua, ed isomorfi coi corrispondenti solfati. — I sali acidi sono rossi; i cromati normali sono gialli nessuno è incoloro (1).

Per es: { Cromato normale. . . . $= Cr\,O^4\,K^2$ — giallo
{ Cromato acido . . . . $= C^2\,O^7\,K^2$ — rosso

Sono solubili i cromati di stronzio, di calcio, e di magnesio; — insolubili tutti gli altri, tranne quelli alcalini summentovati.

I cromati insolubili sciolgonsi tutti nell'acido azotico.

Il calore decompone tutti i cromati metallici delle soluzioni superiori, ed havvi produzione di sesquiossido di cromo; i cromati acidi dei metalli alcalini, convertonsi

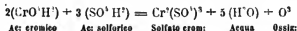

(1) Cromato neutro $= CO^2 \begin{cases} OK \\ OK \end{cases}$ | Bicromato $= \begin{cases} Cr\,O^2 \} OK \\ \quad\quad\ \ O \\ Cr\,O^2 \} OK \end{cases}$

in cromati neutri, ed havvi pure in tal caso formazione di sesquiossido cromico.

Reazioni caratteristiche

Esperienze varie

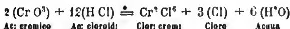
1º - Tutti i cromati sono scomposti dall' acido solforico concentrato a caldo; havvi svolgimento d' ossigeno, e formazione di un solfato di cromo



$$2(CrO^4H^2) + 3\,(SO^4H^2) = Cr^2(SO^4)^3 + 5\,(H^2O) + O^3$$

Ac: cromico — Ac: solforico — Solfato crom: — Acqua — Ossig:

2º - L' acido cloroidrico concentrato similmente li decompone con svolgimento di cloro, e formazione di cloruro di cromo.



$$2\,(Cr\,O^3) + 12(H\,Cl) \doteq Cr^2Cl^6 + 3\,(Cl) + 6\,(H^2O)$$

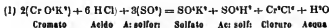
Ac: cromico — Ac: cloroid: — Clor: crom: — Cloro — Acqua

3º - Agiscono come corpi riduttori sopra le soluzioni dei cromati l' *Idrogeno solforato* (1) — l'*Acido solforoso* — l'*Acido ossalico* — il *Solfato ferroso* — il *Cloruro di stagno*. Aggiungasi al misto, segnatamente in questo ultimo caso, dell' acido cloroidrico — Similmente in soluzioni acide reagiscono riducendo, l' alcool, lo zucchero, e le sostanze organiche in genere. — Il liquido fassi verde.

Lo zinco in presenza dell' acido solforico diluito, agisce non guari dissimilmente.

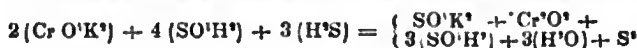
4º - Il *Cloruro di bario* precipita in bianco giallastro di cromato baritico insolubile, le soluzioni neutre dei cromati. L' acido cloroidrico e l' acido azotico sciolgono il precipitato.

5º - Lo *Azotato d' argento* produce nelle soluzioni cromatiche neutre un precipitato di cromato d'argento; nelle soluzioni acidule, o di bicromato, un precipitato di color rosso caratteristico di bicromato, leggermente solubile. —



(1) $2(Cr\,O^4K^2) + 6\,H\,Cl + 3(SO^2) = SO^4K^2 + SO^4H^2 + Cr^2Cl^6 + H^2O$

Cromato — Acido — A: solfor: — Solfato — Ac: solf: — Cloruro — Acqua



$$2\,(Cr\,O^4K^2) + 4\,(SO^4H^2) + 3\,(H^2S) = \begin{cases} SO^4K^2 + Cr^2O^3 + \\ 3\,(SO^4H^2) + 3(H^2O) + S^3 \end{cases}$$

L' ammoniaca scioglie il cromato neutro, ingenerando il composto ($Ag^2 Cr O^4$, 4 ($Az H^3$)) decomponibile spontaneamente a contatto dell' aria.

6° - Lo *Acetato di piombo*, nelle soluzioni acquose, o acetiche di un cromato, produce un precipitato di cromato, di piombo = ($Pb Cr O^4$) giallo, caratteristico, che mal si discioglie nell'acido azotico, punto nell'acido acetico, benissimo nella potassa. Se il cromato è alcalino, il precipitato rosseggia — Ottiensi un cromato basico, o sottocromato rosso = ($Pb Cr O^4$, $Pb O$) facendo bollire il cromato neutro giallo con un eccesso di cromato potassico; — ovvero versando una soluzione di azotato di piombo in una soluzione alcalina di cromato potassico.

7° - Lo *Azotato mercurioso* affuso in una soluzione di cromato di potassa (o simile) determina la precipitazione di un cromato mercurioso = 2(Hg^2O,$Cr O^3$) secondo Gmelin. Esistono varj cromati mercuriali, e cioè il cromato mercurioso = $Hg^2 Cr O^4$, polvere di color giallo-rancio, insolubile nell' acqua; il cromato $Hg Cr O^4$ di color rosso granato, solubile negli acidi; ed un sottosale = 3Hg O,Cr O^3 precipitabile dal bicromato potassico nelle soluzioni dello azotato mercurico etc:

Il sottoazotato di mercurio (*Azotato mercurioso*) è il reagente cui si ricorre per precipitare dalle soluzioni dei cromati, l'acido cromico tutto. *(Vedi in appresso).*

8° - *(Vedi)* Quando si scalda un cromato solido con un poco di cloruro di sodio, perfettamente asciutto, e dell' acido solforico fumante, si produce un vapor rosso di *Acido clorocromico*, il quale incontrando l' acqua vi si decompone a contatto, risolvendosi in acido cromico, ed in acido cloroidrico *(caratteristico).*


1° - $Cr O^4H^2 + 2(Na Cl) + SO^4H^2 = Cr O^2Cl^2 + SO^4Na^2 + 2(H^2O)$


2° - $Cr O^2Cl^2 + 2(H^2O) = \ldots\ldots = Cr O^4H^2 + 2(H Cl)$

Conseguentemente i vapori rossi d'acido clorocromico ingialliscono a contatto, l'acqua, e la soluzione dell'ammoniaca.

9° - Se alla soluzione di un cromato, acidulata d'acido solforico, aggiungasi un poco di tintura di guajaco, re-

sulteranne una intensa colorazione in azzurro, che si dilegua rapidamente, se l'acido cromico sia in esiguissima quantità *(caratteristica)*.

10° - Finalmente, se affondasi sopra alcun poco d'acqua ossigenata ed acida contenuta in un tubo lungo, e relativamente stretto, un poco d'etere, e quindi un liquido contenente alcuna traccia di un cromato, o d'acido cromico, l'acqua ossigenata colorirassi intensamente in azzurro. — Se, senza agitare i liquidi, o promiscuarli, si capovolga il tubo (chiusone l'orifizio col pollice) vedrassi l'etere assumere la tinta azzurra, e l'acqua ossigenata discolorarsi. — Siffatto fenomeno è veramente caratteristico delle più piccole quantità d'acido cromico, tanto che può rendersi manifesto eziandio con 1 p: di cromato, sciolta in 40,000 p: d'acqua. — Osserva che il colore a poco a poco va dileguandosi.

L'acqua ossigenata conveniente a siffatta esperienza può facilmente ottenersi, triturando un pezzetto di biossido di bario, e stemprandone la polvere in un miscuglio di circa 30 cent: cub: d'acido cloroidrico, e 120 d'acqua.— Tal soluzione può conservarsi per assai tempo (1).

Valutazione del Cromo

Generalità

Il Cromo può valutarsi quantitativamente nell'uno, o nell'altro dei seguenti modi, cioè:

a - **Come Acido cromico (Dal cromato di Piombo);**
b - **Come Sesquiossido per precipitazione, o calcinazione;**
c - **Convertendo l'Acido ossalico in gas carbonico;**
d - **Per analisi volumetrica (valut: il Ferro, o il Cloro).**

a - Come Acido cromico

Se il composto è un cromato solubile, puossi direttamente applicare il procedimento della precipitazione in cromato di piombo, come diremo.

Se il composto è un sale di sesquiossido di cromo, aggiungerassi alla sua soluzione un eccesso di lissivia

(1) Ancora il biossido di sodio, quale si produce per la combustione rapida del sodio metallico all'aria, può ben servire allo scopo.

di potassa, o di soda, tanto che l'ossido precipitato dapprima si ridisciolga, quindi si farà passare a traverso la soluzione una corrente di cloro, a freddo, fintantochè il liquido che già era verde, sia divenuto giallo rossastro: aggiungesi ancora della potassa, e si evapora a secchezza, calcinando il residuo dentro un crogiuolo di platino — Siffatto residuo consta di cloruro, e di cromato potassico, o sodico.

Ancora puossi disidratare per riscaldamento il composto cromico che vuolsi analizzare, e cimentarlo poi in un crogiuolo d'argento con della potassa idrata fino a fusione tranquilla. Gettansi allora alcuni cristallini di clorato potassico nel misto-fuso, procurando che la spuma che formasi per l'ossigeno svolto non produca disperdimento della materia. La quale ridotta gialla, e trasparente può considerarsi come un cromato alcalino, rispetto al cromo che è subbietto della ricerca.

Ottenuta quindi una soluzione del cromato potassico, o sodico, vi si unirà dello acetato di soda in eccesso, quindi dell'acido acetico, fino a reazione fortemente acida, e precipiterassi mediante lo acetato di piombo neutro — Il cromato piombico lavato, raccolto ed asciutto a + 100 gradi, valuterassi nei modi già descritti a pagina 913.

È questa l' unica forma salina sotto la quale puossi valutare l'acido cromico — Egli è ben vero che ancora si determina la sua completa precipitazione in *cromato mercurioso (Vedi preced:)* ma non è il cromato prodotto adatto a fornire il resultamento analitico, se non che calcinato, e conseguentemente ridotto in sesquiossido cromico — Infatti, alla soluzione del cromato alcalino, neutra, o leggermente acidulata d' acido azotico, si aggiunge una soluzione di azotato mercurioso, si separa per filtrazione il precipitato rosso formatosi, si lava con una soluzione diluita assai di azotato mercurioso, si asciuga, si calcina e si calcola il residuo come ossido cromico. *(Vedi in appresso).*

b - Cromo come Sesquiossido

Esercizio

1° - Il composto cromico è per ipotesi, un sale di sesquiossido *solubile* direttamente nell'acqua, o facilmente attaccabile dall'acido cloroidrico;

2° - Ovvero è *insolubile* ed inattaccabile, ed in tal caso, se gli conferisce solubilità, fondendolo con 3, o 4 parti di idrato potassico, ed il residuo trattando poi con acido cloroidrico.

3° - Ovvero finalmente, il composto è un cromato solubile, o insolubile (ed in tal caso sempre lo discioglierà l'acido cloroidrico), e debbesi ridurre l'acido cromico in sesquiossido, prima di procedere alla sua precipitazione.

Convertesi l'acido cromico di un cromato, in sale di sesquiossido, con l'uno, o l'altro dei seguenti modi, cioè:

a - Scaldandone la soluzione cloroidrica con dell'alcool, e questo eliminando completamente per ebollizione;

b - Facendovi passare una corrente di solfido idrico;

c - Aggiungendovi una soluzione d'acido solforoso. — Quest'ultimo modo conviene nelle soluzioni assai diluite.

Del resto, preparata in tal guisa la soluzione, precipiterassene, l'ossido di cromo mediante l'ammoniaca versata in leggiero eccesso, e manterrassi il liquido in ebollizione, fintantochè il liquido che soprasta al precipitato non sia affatto discolorato — Lavasi il sesquiossido per decantazione tre, o quattro volte, quindi se ne compie i lavacro sul filtro in cui si raccoglie; finalmente si asciuga, e si calcina, inalzando la temperatura grado a grado, per evitare la projezione che talvolta si verifica nel passaggio che fa il sesquiossido, dalla modificazione solubile a quella insolubile:

Composizione				
	Cromo . . .	52,48	68,62	P: 100
	Ossigeno . .	24.00	31,38	

L'ossido di cromo è polvere di color verde cupo, inalterabile pel calore, insolubile nell'acido cloroidrico, non riducibile dalla corrente dell'idrogeno a caldo, non punto dissipabile per calcinazione col cloruro d'ammonio. ***(L'Allumina sì).***

c - Il Cromo, mediante l'Acido ossalico

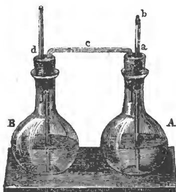
Esercizio

Il principio di questo procedimento è quello stesso sul quale si fonda la indiretta valutazione del manganese *(biossido)* mediante l'acido ossalico *(Vedi pag. 1047).*

Infatti, se facciansi reagire insieme l'acido ossalico e l'acido cromico, quest'ultimo cedendo ossigeno al primo, trasformerassi in sesquiossido, mentrechè l'acido ossalico è convertito a proporzione in acido carbonico che si sviluppa.

Parti 66 *d'Acido carbonico,* = *a P:* 50,24 *d'Acido cromico*

Tale è la equivalenza dei composti che fannosi reagire, operando assolutamente nella stessa maniera, e con lo stesso apparecchio che già descrivemmo trattando del manganese.



Adoprerassi per la riduzione l' *Ossalato di soda* ponendone circa 3 parti per 1 parte d' acido cromico che si supponga esistere nel cromato. Se si dovesse valutare oltre l'acido cromico, anco l'alcali salificato dall'acido, converrebbe adoperare non l'ossalato di soda ma d'ammoniaca.

Come dicemmo, parti 66 di perdita nel peso totale dello apparecchio, rappresentano parti 50,24 d'acido cromico.

Procedimenti Volumetrici

Questi sono di due maniere, e cioè:

1º - Deducesi l'acido cromico dall'ossido ferroso;

2º - Deducesi dal cloro svolto, e rappresentato dall'jodio.

Col Sale doppio ferroso

L'uso di un sale ferroso si fonda sopra l'azione ossidante che sovra di esso esercita l'acido cromico libero o combinato. — Data pertanto, una quantità conosciuta di ossido ferroso, o di un protosale di ferro, promiscuata al cromato, il sale ferroso convertirassi in sale ferrico, proporzionatamente all'acido cromico contenuto, e quindi avrassene la misura, dalla quantità residuale del composto ferroso.

Già vedemmo come siffatta reazione si utilizzi nelle analisi dei composti ferrosi *(Pag. 1070)*.

Gr: 1 *di Ferro metall: equiv: a Gr.* 0,5981 *d'Acido crom:*

Pratica del processo

Disciolgasi il composto cromico proporzionatamente in non molta acqua, e si aciduli con qualche goccia d'acido solforico.

È preferibile di adoprare come reagente il doppio solfato di ferro e d'ammonio che già descrivemmo *(V: pag: 563)*. Un peso determinato di questo sale porrassi dentro un tubetto, e da questo farassene cadere a poco a poco nella soluzione cromatica, fintantochè il misto sia divenuto verde, ed anco un leggiero eccesso vi sia del sale ferroso. Tal condizione puossi verificare toccando con una bacchetta bagnata della soluzione mista, la superfice di un piattello di porcellana cosparso di una soluzione di prussiato rosso potassico, il quale colorirassi in azzurro, per poco che ecceda il sale ferroso. Ora, conviene valutare questo leggiero eccesso, inquantochè ci è nota la quantità totale del sale ferroso impiegato, e quindi quella del ferro, ma questa quantità supera per lo eccesso suddetto, quella che è atomicamente necessaria alla trasformazione del cromato in sesquiossido.

Siffatta cognizione si acquista mediante la soluzione decimale del bicromato potassico *(Vedi pag 551)* della quale aggiungerassi goccia a goccia quanta ne occorre perchè il colore azzurro a contatto della soluzione prussiatica più non producasi, ma invece un color giallo

bruno — Veggasi il seguente esempio significato per resultati numerici.

Grammi 0,5 di bicromato potassico puro fu sciolto nell'acqua, acidulato come fu detto, e furonvi aggiunti gr: 4,5 del doppio sale di ferro e d'ammonio. Su tale miscuglio convenne versare cent: cub: 3,3 della soluzione decimale del bicromato per ossidare il lieve eccesso del sale ferroso commisto. D' altra parte era noto che grammi 0,7 del proposto sale ferroso esigevano cent: cub: 17,85 di soluzione di bicromato ; — e conseguentemente, cent: cub: 3,3 della soluzione bicromatica sono equivalenti a grammi 0,12985 del doppio sale ferroso ; — e questa quantità dedotta da quella primitivamente impiegata lascia grammi 4,02015, i quali moltiplicati per 0,1255, (fattore del bicromato di potassa) danno grammi 0,504 invece di 0,5 di bicromato. — Riassumendo abbiamo :

1°	*Bicromato di potassa. . . . .*	*Grammi*	0,50
	Doppio Sale ferroso	»	4,15
	Soluzione decimale di bicromato .	*Cent: C:*	3,3
	Equivalente a Sale ferroso . .	*Grammi*	0,12985
2°	*Doppio sale ferroso . . . . .*	*Grammi*	4,15000
	Diminuito di	»	0,12985
	Si residua in Sale ferroso . . .	»	4,02015

Il quale moltiplicato per 0,1255, produce la cifra esprimente la quantità del bicromato che fu soggetto all'analisi.

Volendo per tal modo valutare il cromato di piombo, o altro simile cromato insolubile, puossi direttamente triturare dentro un mortajetto col sale ferroso, entrambi in peso determinato, e sopra la polvere mista versare dell'acido cloroidrico, agitar bene il misto, poi distemprarlo nell'acqua stillata, ed analizzarlo con la soluzione del bicromato come fu detto.

Procedimento dell'Jodio

Vedemmo già che i cromati sotto l' azione dell' acido cloroidrico scomponendosi, dan luogo allo svolgimento della totalità del cloro dell'acido cloroidrico, proporzionatamente all' acido cromico del composto su cui fassi reagire :



$$2\,Cr\,O^3 \times 6\,H\,Cl = Cr^2\,O^3 + 3\,H^2\,O + 6\,Cl$$

Ora, se il cloro svolto, operando in un'adattato apparecchio, ricevasi dentro una soluzione di joduro potassico, ogni atomo di cloro decomponendo lo joduro porrà in libertà 1 atomo di jodio, e la esperienza ridurrassi a valutare volumetricamente lo jodio in tal guisa isolato.

Jodio P: 381, *rappresenta Acido cromico* P: 100,48

Lo jodio posto in libertà valuterassi mediante lo Iposolfito di sodio, conforme altrove si narra *(V: pag. 772).*

La operazione vuolsi dirigere nel seguente modo cioè: Porrassi il cromato da analizzare in peso di circa grammi 0,3 a 0,5 dentro il piccolo matraccio dello apparecchio qui disegnato, e vi si verserà dell'acido cloroidrico fumante ben scevro d'acido solforoso e di cloro, fino a



riempiere per $^2/_3$ la capacità del matraccio, poi scalderassi moderatamente ricevendo il cloro nella soluzione dello joduro potassico, già posta nella piccola storta dello apparecchio. — Può ritenersi che dopo due o tre minuti di ebollizione la totalità del cloro si è dissipata dal misto, e quindi puossi cautamente decomporre lo apparecchio pur sempre tenendo la fiaccoletta sotto il matraccio per impedire lo assorbimento della soluzione jodifera. La piccola storta si immergerà dentro l'acqua fredda, ed agiterassi in guisa che tutto lo jodio per avventura separato si ridisciolga nello joduro potassico. Dopo il raffreddamento del liquido, procederassi alla valutazione dello jodio libero

che contiene, mediante la soluzione normale dello iposolfito di sodio.

Cent: cub: 1 *di soluzione* = *Jodio* *Gram:* 0,0127
Grammi 3,81 *di Jodio* = *Ac: cromico* » 10,048

Questo metodo conduce ad esattissimi resultamenti.

Separazione del Cromo dagli altri metalli

Generalità

Può agevolmente separarsi il cromo da tutti i metalli

del 1° Gruppo	**Arsenico** —	**Antimonio** —	**Stagno**
	Oro —	**Platino** —	**Piombo**
	Argento —	**Mercurio** —	**Bismuto etc.**

mediante il solfido idrico, essendo acida la soluzione del cromo con l'uno o l'altro o parecchi dei sopraccitati metalli. — Vedemmo già che le soluzioni cromiche acide, sono ridotte ma non precipitate dall' idrogeno solforato.

Dai metalli appartenenti al

2° Gruppo	**Nickel** —	**Cobalto** —	**Manganese**
	Ferro —	**Zinco** —	**Uranio etc.**

può separarsi quantitativamente il cromo (eccetto che dal manganese) fondendo il prodotto con del nitro, e del carbonato di soda. Il composto di cromo convertesi in cromato alcalino, gli altri metalli rimanendo ossidi non disciolti. — L'analisi del cromato fassi poi mediante i procedimenti già esposti.

Un'altro metodo che pure è buono consiste nel trattare la soluzione cromatica con un eccesso di potassa, ed il misto scaldare con del biossido di piombo, il quale converte in cromato di piombo il cromo, ed il sale piombico che rappresenta la totalità dell'acido cromico, può separarsi per filtrazione dagli altri composti, e precipitarsi quindi mediante l'acido acetico.

Separazione del Cromo dal Ferro

Dato che la soluzione da analizzarsi contenga il sesquiossido di cromo; ed il ferro bene allo stato di sale fer-

roso, la separazione del sesquiossido di cromo compirassi perfettamente per mezzo del carbonato di barite, il quale non decompone punto il sale ferroso, e per converso, precipita completamente il sesquiossido cromico. Ora, siccome è ovvio che in una soluzione di cromo e di ferro quest' ultimo si trovi in stato di sesquiossido, o misto di esso e di sale ferroso, così conviene procurare di trasformare completamente il composto ferrico in sale ferroso, e questo effetto ben si consegue mediante lo idrogeno solforato.

Pertanto, aggiungerassi dell' acido cloroidrico alla dissoluzione, e vi si farà passare una corrente di idrogeno solforato fintantochè ne sia satura; quindi scalderassi per eliminare lo eccesso del gas procurando di evitare il contatto dell'aria atmosferica, mediante una corrente d' acido carbonico che farassi passare a traverso la soluzione mentre che dura il riscaldamento, ed anco mentre che il liquido va raffreddandosi. — Allora si promiscua con un eccesso di carbonato di barite, operando alla temperatura ordinaria, e si lascia per qualche tempo a se stesso il miscuglio, pure agitandolo di tratto in tratto. — La separazione è completa, ed il precipitato misto di sesquiossido di cromo e di carbonato baritico, debbesi lavare a freddo e quindi trattare con acido cloroidrico che tutto discioglie. — Dalla soluzione precipiterassi la barite mediante l' acido solforico, e l' ossido di cromo mediante l' ammoniaca nei modi sopra descritti.

Ancora puossi ricorrere ad un altro artifizio per conseguire questa separazione. — Alla soluzione promiscua aggiungerassi dell' acido tartarico in quantità bastevole perchè l' ammoniaca più non ne precipiti nè l' ossido di cromo, nè gli ossidi del ferro. — Ora, se alla soluzione ammonicale limpida si aggiunga del solfuro d' ammonio, determinerassi la precipitazione del ferro allo stato di solfuro, mentre l' ossido di cromo resta totalmente disciolto. — Il solfuro di ferro verrà raccolto, e si laverà nei modi già precedentemente descritti, ed anco valuterassi; L' ossido di cromo resta come residuo fisso di sesquiossido quando si evapora il liquido che diè il solfuro di ferro, e si calcina il residuo in un crogiuolo di platino

a libero contatto dell' aria. — Peraltro, il metodo del carbonato baritico è preferibile.

Cromo — Manganese — Cobalto — Nickel — e Zinco

Procederassi alla separazione del cromo dai sovraccennati metalli in soluzione più o meno complessa mediante il carbonato baritico, come quello che precipita completamente il sesquiossido di cromo, senza turbare la soluzione degli altri metalli. — Pei quali non fa d'uopo come pel ferro di procurare il non-intervento dell'aria.

Ossido di Cromo — Acido Cromico — ed Allumina

Quando si precipita una soluzione mista d'allumina e di sesquiossido di cromo mediante la potassa caustica, e che fassi a lungo bollire con essa il precipitato, ottiensi il sesquiossido di cromo separato dall' allumina che rimane disciolta, e può l' analisi considerarsi come bastantemente esatta, specialmente se facciasi bollire con nuova soluzione potassica l' ossido di cromo precipitato. Ma migliore espediente sarà pur sempre quello di fondere con precauzione il composto cromico con un miscuglio di carbonato di potassa e di nitro, trasformando così per ossidazione il sesquiossido di cromo in acido cromico. - Trattasi quindi la massa fusa con dell' acido azotico che tutto discioglie; ed allora si separa agevolmente l' allumina dall' acido cromico, mediante una soluzione di carbonato d' ammoniaca. L' allumina precipitata non contiene dopo i lavacri, traccia alcuna d' acido cromico; e se pure alcuna quantità d' allumina si fosse disciolta nel reagente ammonicale, separerebbesi totalmente per poco che il liquido si faccia bollire (1).

Dalla *Magnesia* può separarsi l' ossido di cromo e l' acido fondendo il composto con un eccesso di carbonato di potassa e di un poco di nitro. L' acqua con cui si tratta il prodotto della fusione scioglie il cromato, e lascia insolubile e direttamente valutabile la magnesia. —

(1) Giova talora aggiungere alla massa alcalina fusa come fu detto, una piccola quantità di clorato potassico, e trattare la massa a freddo con dell' acido cloroidrico, ma peraltro che sia in difetto piuttosto che eccedere.

Dalle soluzioni promiscue d'ossido di cromo e di magnesio, può separarsi il sesquiossido mediante il carbonato baritico.

Dalla *Calce,* dalla *Stronziana* o dalla *Barite* in soluzioni miste si separa il sesquiossido di cromo con l'ammoniaca, appunto come si fa pel sesquiossido di ferro. Fa d' uopo evitare lo accesso dell' aria atmosferica per l' acido carbonico che contiene, ovvero far bollire il misto ammoniacale fino al completo dissipamento dell' ammoniaca.

Dagli alcali, *Potassa, Soda,* etc: può separarsi il cromo trasformando il cromato alcalino appunto in soluzione di sesquiossido, e questo precipitando con l' ammoniaca. Siffatta trasformazione si compie aggiungendo alla proposta soluzione del cromato alcalino, acido cloroidrico ed alcool fino alla colorazione in verde del misto. — Eliminerassi per evaporazione lo eccesso dell' alcool, e si precipiterà l'ossido di cromo con l'ammoniaca. (*Vedi*). Il liquido filtrato contiene gli alcali valutabili come cloruri.

Ferro Cromato

Esempj d' analisi

Componenti

Ossido di Cromo	52,95 — 36,0	Ossido di Cromo	55,50 — 43,0
Sesquioss: di ferro	30,44 — 37,2	Sesquioss: di ferro	33,00 — 34,7
Allumina	12,22 — 21,8	Allumina	6,00 — 20,3
Silice.	0,00 — 5,0	Silice	2,00 — 2,0

Il minerale nativo di cui diemmo gli esempj surricordati, si analizza riducendolo in polvere estremamente fine, e fondendone un peso determinato in un crogiuolo di platino con 4 volte tanto di bisolfato di potassa, e procurando che il misto per rigonfiamento non si riversi dal vaso. Scalderassi a rosso da ultimo, e quindi si uniranno alla massa fredda due volte in volume di un miscuglio di parti uguali di nitro e di carbonato di soda, e fonderassi novellamente. Il residuo contiene tutto il cromo in cromato alcalino che l' acqua bollente benissimo scioglie. La soluzione gialla debbesi neutralizzare preci-

samente con acido azotico e quindi precipitare con lo azotato mercurioso *(V: pag: 1116-1118)* — Ovvero ridurrassi in soluzione di sesquiossido mediante l'acido cloroidrico e l'alcool, per operarne la precipitazione con l'ammoniaca. — In ambo i casi il precipitato si riduce per calcinazione in sesquiossido puro di cromo.

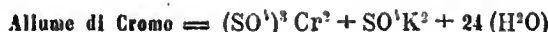
Quanto l'acqua bollente lasciava indisciolto puossi analizzare nei modi in altra parte descritti.

COMPOSIZIONE DI ALCUNI PRODOTTI CROMIFERI

Ossido di Cromo nativo			Ossido di Cromo nativo		
Silice	54,1	64,0	Silice	58,50	84,0
Allumina	18,6	23,0	Allumina	30.02	4,5
Ferro	1,2	»	Ferro	3,00	1,0
Ossido di Cromo	24,3	10,5	Ossido di Cromo	2.00	2,5
Calce e Magnesia	1,8	2,5	Calce e Magnesia	6,23	0,0

Il *Piombo rosso,* o piombo cromato naturale consta di ossido di piombo P: 65,12 — 74,2 secondo i varj esemplari, e d'acido cromico 34,88 a 16,0, oltrechè di alcune tracce d'ossido di ferro e di cloro.

La Vauquelenite	*Ossido di piombo*	60,87	P: 100
	Biossido di rame	10,80	
	Acido cromico	28,33	



Allume di Cromo $= (SO^4)^3 Cr^2 + SO^4K^2 + 24 (H^2O)$

Acido solforico	0,577	0,302
Ossido di Cromo	0,318	0,194
Potassa	0,194	0,109
Acqua per differenza	0,911	0,397

L'allume di cromo a base d'ammoniaca, si simboleggia $(SO^4)^3 Cr^2 + SO^4 (Az H^4)^2 + 24 H^2 O$ (Simile e quel di potassio).

Cromato potassico				Bicromato potassico			
Potassio.	$= 40.17$	K^2	$= 78,28$	Potassio	$= 26,49$	K^2	$= 78,28$
Cromo. .	$= 26,97$	Cr	$= 52,56$	Cromo.	$= 35,58$	Cr^2	$= 105,12$
Ossigeno	$= 32,84$	O^4	$= 64,00$	Ossigeno	$= 37,91$	O^7	$= 112,00$

Vedi per la composizione degli altri prodotti ai luoghi opportuni *(Piombo — Acido cromico — Sesquiossido etc:).*

RADICALI BORO E SILICIO

BORO — **L'atomo = 11 Simbolo** Bo — **Triatomico.**

Polvere amorfa, di color bruno, la quale arde scaldata a contatto dell'aria, producendo l'anidrido borico. Secondo il procedimento con cui preparossi, il boro può eziandio assumere forme cristalline prismatiche. — In tale stato rivaleggia col diamante in durezza, ed in refrangenza: ha colore giallognolo: densità = 2,68, è insolubile, — arde oltrechè nell'ossigeno, anco nel cloro gas, producendo il cloruro = $Bo\ Cl^3$.

I suoi principali composti sono:

Il Cloruro — Bromuro etc: .	$= Bo\ Cl^3Br^3$ etc.
Il Fluoruro borico	$= Bo\ Fl$
L'Anidrido borico ed il Solfuro.	$= Bo^2O^3Bo^2S^3$
L'Acido idrato o normale . .	$= Bo\ (O^3H^3)$.

Inoltre havvi un primo anidrido borico (così impropriamente nomato) = Bo(O H) il quale si produce scaldando a + 100 l'acido borico cristallizzato. — L'azoturo di boro è = Bo Az.

I composti che possono più interessare negli speciali argomenti analitici sono l' *Acido borico*, il *Fluoruro di boro*, ed il *Fluoborato potassico.*

L' Acido borico

Prismatico o squammoso, perlato, inodoro, di sapore acidulo — fusibile per calore che lo disidrata eliminandone p: 43, 62 d'acqua per 100.

Fisso — solubile in 25 p: d'acqua a + 20; in circa 3 parti a + 100 — solubile nell' alcool, alla fiamma del quale comunica colore verde caratteristico — entrambe le soluzioni arrossano debolmente le carte di laccamuffa, ed in caratteristico modo quelle eziandio di curcuma. — Tutte le soluzioni dell' acido borico, qualunque sia il veicolo, perdono acido, (comecchè fisso) per la distillazione o la evaporazione.

Questo parziale dissipamento dell'acido può essere impedito per l'aggiunta di un eccesso di carbonato di sodio; ma non completamente per l'aggiunta dei sali ammonici, dell' ossido di piombo, e tanto meno dell'ammoniaca.

La formula dei borati si deduce da quella dell'acido borico; se non che sonvi *ortoborati* = $Bo\,O^3\,M^3$; e *metaborati* derivanti dal primo anidrido dell'acido normale, e conseguentemente = $Bo\,O^2CM$ = $(Bo\,O)\,OM$, senza dire che sonvene alcuni rappresentabili come il borace anidro = $Bo^4\,O^7\,Na^2$ etc. etc.

I borati alcalini sono solubili tutti e facilmente nell' acqua, e reagiscono, sieno acidi o normali, alcalinamente. Siffatte soluzioni

Assorbono o sciolgono
- L' Acido carbonico gas;
- L' Anidrido solforoso — il Cloro;
- L' Idrogeno solforato — lo Zolfo;
- L' Acido arsenioso — e gli Acidi grassi.

L' Acido cloroidrico aggiunto alla soluzione di un borato alcalino la decompone radicalmente, e se si evapori il misto a secchezza, puossi valutarne il metallo che era già base del borato, deducendolo dal cloro mediante lo azotato d'argento.

Tranne quelli alcalini, gli altri borati sciolgonsi difficilmente nell'acqua; ma niuno ve ne ha che sia del tutto insolubile; perlochè la valutazione dell'acido bo-

rico non può dedursi per precipitazione da qualsivoglia borato.

Del resto, le soluzioni dei borati alcalini sono precipitate dai cloruri, o dai sali di calcio — di bario — di piombo — d'argento — dai sali mercuriosi e dai sali ferrosi.

I resultanti borati, bianchi o gialli a seconda, sono tutti solubili negli acidi, e nei sali ammoniacali. — I borati alcalini, il borace per esempio, sciolgono alla temperatura della fusione parecchi ossidi metallici formando con essi dei sali doppi, alcuni dei quali posseggono colori analiticamente caratteristici *(Vedi pag. 64)*.

Puossi avere una dimostrazione della presenza di piccole quantità d'acido borico operando al cannello nel modo seguente — La sostanza borifera polverizzata unirassi con 3 o 4 volte il proprio volume di un miscuglio di fluoruro di calcio, e 4 parti e mezzo di bisolfato di potassa. Parte di tal misto impastato con un poco d'acqua si esporrà sopra la estremità di un filo di platino alla più interna fiamma del cannello; se il misto contenga dell'acido borico, il fluoruro di boro in tale contingenza formato comunicherebbe ai bordi della fiamma una momentanea colorazione verde; la quale non scorgerassi se non che con molto sottile osservazione, se la quantità dell'acido borico sia eseguissima.

Un più effettivo procedimento per dimostrare la presenza dell'acido borico sia nelle soluzioni, sia nei miscugli polverulenti o d'altra maniera, è il seguente:

Si tratta la sostanza dello esame con un poco d'acido solforico e quindi con dell'alcool, ed operatone bene il miscuglio dassegli fuoco e questo certamente si vede, che se il miscuglio contenga alcuna traccia d'acido borico, la fiamma dell'alcool è verde, o verdeggia di tratto in tratto sui bordi. — Lo effetto si agevola assai agitando di tempo in tempo il miscuglio che arde (1).

Ancora puossi avere un indizio della presenza dell'acido borico dalla particolare colorazione che esso determina sopra la carta di curcuma; infatti, immergendo

(1) Osserva, che anco altri corpi possono dare color verde alla fiamma dell'alcool; per esempio i sali di rame.

una listarella di questa carta in una soluzione cloroidrica della sostanza in esame, se alcuna traccia d'acido borico esistesse nel misto, la carta di curcuma asciutta mostrerebbe mutato in bruno il color giallo suo naturale.

Quando si scalda un borato polverizzato e misto con acido solforico, ed acido fluoridrico, o fluoruro di calcio, il borato è scomposto formandosi e dissipandosi del *fluoruro di boro*, gas scolorito, fumosissimo, ed avidissimo d'acqua

Similmente, scaldando un qualsivoglia borato con dell'acido solforico e dell'alcool, formasi dell'*Etere borico* il quale per volatilità si dissipa facilmente. — Ora, l'acido fluoridrico, come sopra è detto, ed in questo secondo caso, l'alcool eterizzandosi a contatto dell'acido borico, possono essere espedienti di analisi quantitativa dell'acido borico, valutandosi esso pel suo disperdimento come fluoruro, o come etere, e quindi per differenza. — Adoperando l'alcool fa d'uopo reiterarne l'aggiunta sul misto solforico, e farlo bollire decisamente, onde facilitare la eterificazione.

Tutti i borati nativi insolubili, sono radicalmente scomposti per fusione con i carbonati alcalini, — il residuo è un borato dell'alcali solubilissimo; mentre gli ossidi restano come insolubili.

Acido borico e fosforico — Borati e Fosfati, possono analiticamente venir valutati, per la facile precipitabilità dell'acido fosforico in doppio fosfato ammonico magnesiano; mentre l'acido borico permane disciolto. — La soluzione mista non contenga nulla che sia simultaneamente precipitabile dall'ammoniaca, o dal solfato magnesico (*Acido arsenico — Ossidi precipitabili dall'ammoniaca etc.*)

L'acido borico fa parte nativamente del *tincal*, della *boracite* (borato magnesico) della datolite; ed in esiguissima quantità esiste nella tormalina, nell'apirite, rodizite, etc. *(Vedi gli esempj dei naturali e più importanti composti).*

L' Acido borico del commercio — Composizione

Acido borico puro cristallizzato. .	P: 74	— 84,0
Solfati di Magnesia — di Calce — *Solfati di Ammonio, Cloruri di Ferro* *Allume potassico — e ferrico* . .	» 14	— 8,0
Argilla — Sabbia — Zolfo . . :	» 2,5	— 1,25
Acqua igroscopica che perde a + 35	» 7	— 5,75
Materia organica azotata. . . . . *Cloroidrato d'ammonio* . . . . *Acido cloroidrico* . . : . . . . . *Acido solfidrico*	» 2,5	— 1,00
	» 100,0	100,00

Gli Idrati dell' Acido borico

Idrato A			Idrato B		
Idrogeno	4,83 — H^3	= 3	Idrogeno. .	2,27 — H	= 1
Boro. . .	17,74 — Bo	= 11	Boro. . . .	25,00 — Bo	= 11
Ossigeno.	77,41 — O^3	= 48	Ossigeno. .	72,72 — O^2	= 32

L' altro idrato di cui dicemmo (idrato C) corrisponde alla formula $H^2Bo^4O^7$, analoga a quella del comune borace.

Borace — Borato di Soda

Sodio	= 12,04	. .	Na^2 = 46
Boro	= 11,51	. .	Bo^4 = 44
Ossigeno . . .	= 29,31	. .	O^7 = 112
Acqua di cristallizz:	= 47,12	. .	Acq^{10} = 180

Borace prismatico		Borace ottaedrico	
Acido borico	P: 36,53	Acido borico.	P: 47,7
Soda	» 16,35	Soda	» 21,3
Acqua di cristallizzazione.	» 47,12	Acqua di cristallizzazione .	» 31,0

La composizione centesimale del borace anidro corrisponde adunque ad acido borico p: 69 e Soda p: 31 per 100.

Borato calcico naturale		Lagonite	
Ossido calcico	20,85	Ossido ferroso	36,26
Anidride borica	51,13	Acqua	14,02
Acqua	26,25	Anidride borica	47,95
Anidride silicica, Ossido allum:	1,75	Ossido magnesiaco	1,77

Fluoborato potassico

Potassio	= 31,02	K	= 39,14
Boro	= 8,72	Bo	= 11,00
Fluore	= 60,25	Fl^4	= 76,00

La composizione di questo sale è interessante potendo esso servire alla valutazione dell' acido borico. *(Vedi in appresso).*

COMPONENTI	Datolite	Esmarkite	Humboldtite	
Silice	36,00	37,36	38,47	36,90
Calce	39,50	35,67	35,64	34,27
Acido borico	13,50	21,26	20,31	18,34
Ossido di ferro	1,50	0,75	1,02	0,25
Acqua	6,50	5,71	5,56	10,22

Questo minerale si trova in una miniera di ferro della Norvegia, ed anco fu rinvenuto nel Tirolo presso Clauzen.

Valutazione dell' Acido Borico

Esercizj quantitativi

Non puossi valutare quest'acido per fusione dopo il suo isolamento, inquantochè la sua calcinazione non si può effettuare senza sensibili perdite — Il suo dissipamento non è impedito neppure dall'aggiunta del cloruro d'ammonio, e d'altronde, l' acido borico che rimane contiene dello azoturo di boro. — Neppure puossi fissare quest'acido nelle sue soluzioni (le quali tutte per evaporazione ne perdono sensibilmente) con lo idrato di piombo, il quale non basta ad impedire che anco in tal caso parte dell'acido vada disperso. — Solamente si giunge a trattenere in tutto l'acido borico contenuto in una dissoluzione, me-

diante l'aggiunta dei carbonati di potassa o di soda; ma sorge poi la difficoltà della valutazione quantitativa dell'acido borico istesso, inquantochè, la scomposizione del carbonato non avviene che imperfettamente pel calore della evaporazione, ed è completo soltanto quando si riscalda a calor rosso-nascente la massa asciutta che poi liquefassi. Ora, poichè adoperammo un peso determinato di puro carbonato di soda anidro, bisogna dedurre la quantità eccedente alla saturazione dell'acido borico, dalla quantità dell'acido carbonico che è proprio dello eccesso del carbonato di sodio, per calcolarne quindi indirettamente il peso dell'acido borico. — Siffatta determinazione dell' acido carbonico può effettuarsi coi procedimenti e con gli apparecchi usati allo scopo. *(V: Acido carbonico).*

Se dal peso della massa fusa sottraggasi la quantità della soda contenuta nel carbonato di soda adoperato, e la quantità dell'acido carbonico trovato come fu detto, otterrassi con grande esattezza l'acido borico.

L' uso del carbonato di potassa riesce di gran lunga meno opportuno.

Oltre di questo che descrivemmo, due altri modi vi sono per determinare questo acido, e cioè:

1° - Mediante l'Acido fluoridrico;

2° - Mediante la sua Eterificazione con l' alcool.

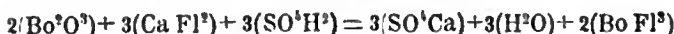
1° - Con l'Acido Fluoridrico

La formazione del fluoruro di boro volatilissimo, puossi determinare a calor rosso vivo mediante l'anidrido borico, ed il fluoruro di calcio; — ed ancora, scaldando un borato con dell'acido solforico e del fluoruro di calcio. — Ma questi modi non sono analiticamente opportuni, a meno che non si possa far conto della assoluta purezza del fluoruro di calcio: meglio giova sempre allo effetto l'uso dell'acido fluoridrico direttamente applicato: Bo, ! $H^3O^3 + Fl^3H^3$.

Sopra un peso determinato del misto borico che vuolsi analizzare, essendo polverizzatissimo, si versa una certa quantità d'acido fluoridrico, e fassi digerire il misto per qualche tempo, quindi vi si aggiunge a poco a poco dell'acido solforico concentrato, ed operando in capsula assai

capace di platino, si scalda gradatamente fintantochè tutto lo eccesso dell'acido solforico sia dissipato. Contemporaneamente si svolgono lo eccesso dell'acido fluoridrico, ed il boro in stato di fluoruro, mentre le basi già unite all'acido borico restano solfatizzate. — Pertanto, l'acido borico è computato per differenza, e le basi surricordate valutansi analiticamente a seconda dei casi.

Adoperando allo effetto lo spato fluore purissimo e polverizzatissimo, secondo la reazione:



$$2(Bo^2O^3) + 3(Ca\,Fl^2) + 3(SO^4H^2) = 3(SO^4Ca) + 3(H^2O) + 2(Bo\,Fl^3)$$

si terrà conto del suo peso, come pure di quello della sostanza che si sottopone all'analisi; ed il misto tratterassi con l'acido solforico concentrato in leggiero eccesso, e quindi dopo qualche tempo si scalderà cautamente fino a calor rosso incipiente. — Restano come residuo le basi solforizzate, che già erano unite all'acido borico, e più il solfato di calce prodotto per la scomposizione del fluoruro. — Ora, questi solfati sono solubili nell'acqua e scioglieransi insiememente al solfato di calce summentovato. — Nel liquido filtrato, l'ossalato d'ammonio può dare tutta la calce del misto; e d'altra parte possono determinarsi le altre basi nei consueti modi; — ovvero, alcuno dei solfati residuali è del tutto l'insolubile ed in tal caso procederassi congruamente. — L'acido borico al solito è valutato per differenza (1).

2° - Mediante la eterificazione

Dopo di avere determinato il peso del composto borico che debbesi analizzare, trattasi in una capsula di platino o di porcellana con dell'acido solforico concentrato, e poi si scalda per modo che la scomposizione sia completa, ed il misto tutto disciolto se la base del borato può formare un solfato solubile. — Freddato il liquido vi si aggiungono da 120 a 150 grammi d'alcool concentrato, per ogni

(1) Bo Fl³, Fluoruro di Boro, è gas incoloro, fumosissimo, e tanto solubile nell'acqua che 1 volume di essa ne scioglie ben 800 volumi. L'acqua copiosa può ridurlo in acido borico, e fluoborico.



$$8(Bo\,Fl^3) + 3(H^2O) = Bo^2O^3 + 6(Bo\,Fl^3,\,H\,Fl)$$

4 o 5 grammi della sostanza presa ad esaminare. — Si agita bene il misto del liquido e dei solfati precipitati dall'alcool, e fassi bollire sempre agitando, e procurando che nessuna parte di esso vada per projezione dispersa. I sali che si erano separati poi si disciolgono di per se stessi, e puossi per continua ed accurata ebollizione, volatilizzare quasi la totalità del liquido. Sopra il residuo ridotto a scarso volume, e che già nereggia, si aggiunge nuovo alcool, e si ripete la ebollizione e la evaporazione con le stesse cautele sopra indicate. — Poi si riduce a secchezza, e si scalda tanto che l'acido solforico completamente si vaporizzi, e che bruci del tutto il carbone così che il residuo riducasi bianco perfettamente. — Ora, le basi che già erano borati sono trasmutate in solfati; e l'acido borico eterizzato con l'alcool completamente è disperso. L'acido solforico è lo equivalente dell'acido borico.

Se gli ossidi uniti all'acido borico fossero alcalini, potrebbersi convertire in carbonati residuali, mediante il carbonato d'ammonio, e così valutarli direttamente.

SILICIO — E SILICIFERI

SILICIO — **Simbolo** Si — **Peso atomico** 28

Il silicio è radicale tetratomico che non presenta alcuno interesse analitico, considerato isolatamente.

Le sue più importanti combinazioni sono l'acido silicico, ed i varj suoi idrati ed i composti aloidi tra i quali primeggia il fluoruro.

Cloruro silicico — Bromuro . .	= $SiCl^4$ — $SiBr^4$
Il Fluoruro di silicio	= $SiFl^4$
L'Acido idrofluo-silicico . . .	= $SiFl^4, 2HFl$
Lo Idrogeno silicato	= SiH^4
Lo Anidrido silicico — Silice .	= SiO^2
Silicati in generale.	= Si, M^4O^4
Lo Idrato silicico gelatinoso. .	= $Si H^4O^4$

Del resto, vi sono o si ammettono varj idrati di silice, dei quali non sarebbe qui opportuno intrattenersi in modo particolare. — La grande instabilità dei vari acidi idrati del silicio fa sì, che pochi invero sieno stati isolati, ed ammettonsi per analogia dei numerosi silicati che esistono nativamente, costituendo delle specie mineralogiche offerenti formule assai complicate.

L' Acido silicico — *Pes: Mol:* 60

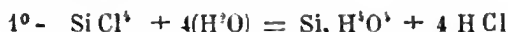
Esiste abbondantissimamente in natura sotto due modificazioni diverse cioè cristallizzato, come nel quarzo, nel cristallo di rocca; ed amorfo come nella opale, nella pietra fuocaja, nella jalite etc: e possono simultaneamente le precitate modificazioni vedersi nella calcedonia, nell'agata, nel flinto etc. — Preparata artificialmente la silice è una polvere bianca ed amorfa, fissa a qualunque temperatura, affatto insolubile nell' acqua ed in tutti gli acidi, meno che nell'acido fluoridrico. — Gli alcali caustici sciolgono questa modificazione amorfa dell' acido silicico, più facilmente assai che non quella cristallina. — Lo stesso dicasi dei carbonati alcalini.

Ancora dobbiamo designare due importantissime modificazioni dell' acido silicico idrato, vale a dire l' acido gelatinoso, trasparente, solubile; — e l'acido derivante da quello per evaporazione od essiccamento, il quale è del tutto insolubile.

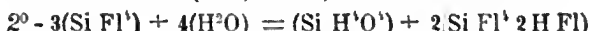
Quando si decompone un silicato di potassa o di soda sciolto nell'acqua, mediante l' acido cloroidrico, se ne precipita un idrato gelatinoso che un eccesso dell'acido cloroidrico può ridisciogliere. Ora, se tal soluzione venga introdotta in un piccolo apparecchio dializzatore, l'acido cloroidrico, e le diverse sostanze cristallizzabili contenute nella dissoluzione, passeranno a traverso la pergamena cartacea, e l' acido silicico solubile residuerassi nel dializzatore. Quest' acido solubile appartiene ad un tipo molto condensato, e basta una minima quantità di potassa per saturarlo. — Del resto convertesi facilmente in silice gelatinosa anco spontaneamente.

L' acido silicico solubile si ottiene, come accennammo, decomponendo un silicato alcalino sciolto nell' acqua.

mediante un acido; ovvero si produce decomponendo con l' acqua, il cloruro, o il fluoruro silicico con le due resultanze seguenti, cioè:



1° - $SiCl^{4} + 4(H^{2}O) = Si, H^{4}O^{4} + 4\,HCl$



2° - $3(SiFl^{4}) + 4(H^{2}O) = (SiH^{4}O^{4}) + 2(SiFl^{4}\,2\,HFl)$

Fluor: di silic: Acqua Idr: silicico Ac: idrofluosilicico

Quando siffattamente si separa è in massa gelatinosa, trasparente la quale in parte si discioglie se i liquidi sieno assai diluiti. — Tal soluzione della silice che passa a traverso i filtri, se si evapora fino ad un certo punto si separa in acqua, e silice gelatinosa, ovvero in forma di polvere fioccosa; — il disseccamento anco a bagnomaria la converte in silice completamente insolubile. — Siffatta modificazione contratta dalla silice gelatinosa, o dall' acido che abbia subito l' azione del riscaldamento, non impedisce che gli alcali caustici, o i carbonati alcalini abbondantemente la sciolgano specialmente a caldo.

L'acido silicico valutasi in tale stato e non mai come acido idrato. — I varj silicati che può formare corrispondono tipicamente all' acido idrato di cui diemmo la formula, e successivamente a varj idrati di molteplice condensazione, fino ad aver composti offerenti atomi di silicio con 19 atomi d' ossigeno e 14 atomi di idrogeno.



$= (Si^{6}H^{14}O^{19})$ — e $(Si^{6}H^{12}O^{18})$ e . . . $(Si^{6}H^{2}O^{13})$ etc;

Tutti i silicati sono insolubili nell' acqua, tranne quelli di potassio e di sodio. — La soluzione acquosa dei silicati alcalini reagisce alcalinamente sempre, ed è precipitata dai sali di calcio, di bario, di piombo, e d' argento in composti solubili nell' acido azotico o cloroidrico. — Ancora decompongono siffatte soluzioni dei silicati alcalini, il cloruro ed il carbonato ammonico, ed i solfuri di potassio e d' ammonio che ne precipitano dell' acido silicico gelatinoso. — Similmente sono scomposti con precipitazione di silicati doppi insolubili, dall' acqua di barite o di calce, ed altresì dalla soluzione potassica dell' allumina, come da quella ammoniacale dell' ossido di zinco.

Quando si decompone un silicato solubile mediante l'acido azotico o cloroidrico, e si evapora a secchezza

il misto acido,' la silice resta come residuo del tutto insolubile, mentre che i cloruri, o gli azotati alcalini o terrosi passano agevolmente nell' acqua con la quale si tratta il summentovato residuo. — Peraltro, se nella soluzione esistano insiemememente dell' allumina (alluminio) del ferro, della magnesia, e simili che per riscaldamento convertonsi in ossidi o in sali basici insolubili, fa d'uopo in tal caso trattare con l'acido cloroidrico siffatto residuo per isolarne la silice. *(Vedi in appresso).*

L'acido silicico non presenta ai cimenti del cannello sia col carbonato di soda o col sale di fosforo reazioni assai significanti. — Il carbonato di soda è decomposto con una specie di effervescenza schiumosa, dipendentemente dall'acido carbonico svolto, e se il carbonato non troppo ecceda, la perla che se ne ottiene è limpida anco dopo il raffreddamento. — Col sale di fosforo non hassi soluzione o fusione dell' acido silicico; ma sono decomposti da tal reagente i silicati, e le lor basi si sciolgono in esso, mentre che l' acido silicico se ne separa, e si vede come natante nella perla limpida, pur conservando la forma della particella del silicato che così cimentossi *(Scheletro della silice).*

Determinazioni quantitative

Metodi d' analisi dei Silicati

I silicati naturali, e quelli artificiali, possono essere amorfi, o cristallizzati, incolori, trasparenti, o variamente coloriti per la presenza degli ossidi metallici che costituiscono la base dei silicati, ovvero che vi sono come fusi e interposti, anco in minimissime quantità. — Le basi possono essere molteplici, e secondo la loro natura e la lor quantità, varia sensibilmente il modo di comportarsi dei silicati rispetto ai reagenti. Ve ne sono di quelli che trattati in polvere sottilissima con l'acido cloroidrico o simili per energia, si decompongono completamente, ovvero si sciolgono in apparenza, separandosene l'acido silicico in forma gelatinosa. Appartengono a questa classe di silicati (decomponibili) quelli che contengono una certa quantità d' acqua in combinazione

(*zeoliti*) (1); la maggior parte delle scorie metallurgiche, ed in generale quei silicati nei quali la proporzione di una base energica, eccede relativamente la quantità dell'acido silicico.

Ancora vi sono silicati a disciogliere o decomporre i quali fa d'uopo previamente fonderli od affuocarli; e per converso, altri pure ve ne ha che dopo la incandescenza sono men facilmente attaccati dagli acidi per avere perduto l'acqua loro costituente. — Peraltro questa regola presenta le sue eccezioni (la *Prehnite*). (2)

Silicati solubili

Esercizio analitico

Facilissima è l'analisi di quei silicati che sono completamente e direttamente decomposti dagli acidi. — Infatti, la sostanza finissimamente polverizzata trattasi con l'acido cloroidrico concentrato, scaldando anco se faccia d'uopo a moderata temperatura. L'azione è compiuta quando tastando con una bacchetta di vetro la sostanza contro le pareti del recipiente che la contiene, più non si sentono particelle dure e come sabbiose o vetrose. L'acido silicico si vede separato in forma gelatinosa, ma parte di esso pure è disciolto dall'acido clo-

(1) **Zeoliti — Esempj d'analisi**

Silice	38,83	60,28	53,76
Ossida di ferro	0,25	4,16	4,02
Allumina	28,77	15,41	18,47
Calce	10,45	8,18	10,90
Soda	13,81	0,00	tracce
Potassa	1,42	0,00	tracce
Acqua	6,72	11,07	11,23
Magnesia e Mangan:	0,25	0,42	0,50

Sono zeoliti, la *Gismondite*, la *Gmelinite*, il *Mesotopio*, la *Phillipsite*, la *Stilbite*, la *Thomsonite*, etc. etc.

(2) **Prehnite — Esempj vari**

Silice	44,71	44,71	47,75
Allumina	23,99	18,06	24,00
Calce	25,41	27,06	21,84
Protossido di ferro	1,25	7,38	3,85
Ossido di manganese	0,19	1,03	tracce
Acqua	4,15	4,13	2,00

roidrico. — È regola generale pertanto, che il prodotto della scomposizione dei silicati mediante gli acidi, sia evaporato a secchezza ed anco scaldato poco oltre 100 gradi, sempre agitando il miscuglio, affinchè la silice si converta nella sua modificazione insolubile. Il residuo asciutto perfettamente debbesi trattare con acido cloroidrico concentrato, e lasciare il misto per circa mezz'ora a se stesso alla ordinaria temperatura. L'acido cloroidrico scioglie facilmente gli ossidi del silicato scomposto, e lascia perfettamente indisciolta, bianca e polverulenta la silice che può essere calcinata, e pesata.

L'acido silicico *(silice amorfa)* deve essere bianca perfettamente, insolubile nell'acqua, insolubile negli acidi (l'acido fluoridrico tranne); — solubile nelle soluzioni degli alcali fissi caustici o carbonati, specialmente caldo. — Fa d'uopo sempre assicurarsi (dopo di averla pesata) della purezza della silice ottenuta, per non commettere gravi errori nelle valutazioni quantitative. — È pura la silice quando trattata in capsula di platino con l'acido fluoridrico e qualche goccia d'acido solforico, facilmente e completamente si scioglie, e la soluzione evaporata non lascia residuo alcuno. — Ancora può constatarsi la purezza della silice trattandone una piccola quantità dentro una capsula d'argento, di platino, o di porcellana, con una soluzione assai concentrata di puro carbonato di soda alla temperatura della ebollizione. — L'acido silicico puro si scioglie completamente senza residuo, ed il liquido è limpidissimo. — Se nol fosse, converrebbe pesare la silice rimanente per trattarla con un carbonato alcalino, ed esaminare e detrarre quello che non si discioglie in tal reagente.

Composizione	*Silicio.*	$Si = 28$	— P: 46,66	P: 100
	Ossigeno.	$O^2 = 32$	— » 53,33	

Sovente i silicati sono scomposti in assai facile modo e più radicalmente dall'acido solforico di media concentrazione; se non che, l'acido cloroidrico è preferibile in tutti quei casi, nei quali la base dei silicati non sia solubile, o poco nell'acido solforico (*Calce, Barite, Stronziana* etc:). — Quei silicati che contengono del piombo, debbonsi preferibilmente trattare con l'acido azotico.

Silicati insolubili

Esercizio analitico

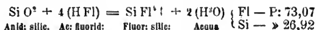
L'analisi di questa sorta di silicati, che è la più numerosa di esempj, non puossi fare se non che fondendone previamente la polvere quanto è possibile assottigliata con 3 o 4 volte il suo peso di carbonato di soda anidro, ovvero di un miscuglio di 2 p: di carbonato di potassio, e p: 1 $^1/_2$ di carbonato di sodio. — Si opera in crogiuolo di platino, e se la temperatura di una comune fiaccola non è bastevole alla fusione, avrassi ricorso al fuoco di una fucina, peraltro accomodando il crogiuolo di platino dentro un altro crogiuolo di terra, e riempiendo lo spazio interposto tra l' uno e l'altro con della magnesia, o del carbonato magnesico. — Dopo mezz'ora di fuoco trarrassi il crogiuolo dalla fucina, e quando sia freddo si porrà dentro un bicchiere da esperienze, e sopra la massa fusa si verserà a poco a poco dell' acido cloroidrico diluito, procurando bene che per la sùbita effervescenza provocata dall'acido, parte alcuna della materia non vada dispersa per proiezione. Quindi coprirassi il bicchiere con un vetro da orologio o con un imbuto di vetro.

Un lieve riscaldamento facilita grandemente la scomposizione della massa fusa, ed avrassi contezza che il silicato completamente trasformossi per effetto del carbonato alcalino, tastando come sopra dicemmo, con una bacchetta di vetro il miscuglio. — Esso non deve contenere granuli duri o come si direbbe sabbiosi o vetrosi. Pertanto, se il silicato venne debitamente scomposto, l' analisi del prodotto procede nei consueti modi, dei silicati naturalmente decomponibili dagli acidi. — E cioè, si evapora il misto acido a secchezza, si irrora il residuo con dell' acido cloroidrico, si agita bene, e dopo qualche tempo si stempra nell' acqua, si raccoglie per filtrazione la silice, si lava accuratamente, si asciuga, si calcina e si pesa.

Evidentemente non puossi in tale prodotto valutare gli alcali che fossero base dei silicati sottoposti allo esame.

In questi casi fa d' uopo adoperare come fondente la barite caustica, ovvero il carbonato baritico — la fusione, e la decomposizione è invero più lunga assai, e più difficile, ma lo scopo analitico è ben conseguito. — Il residuo fortissimamente scaldato trattasi poi con l' acido cloroidrico, appunto come dicemmo, si evapora a secco, si discioglie con l' acqua stillata, e la silice resta insoluta. — Dal liquido contenente oltre le basi che vogliansi valutare, pur la barite, questa è rimossa mediante l' aggiunta proporzionale dell' acido solforico; — si filtra, e la soluzione solfatica è trattata per via d' analisi conformemente alle basi alcaline esistenti *(Potassa - Soda etc.)*.

Ovvero, puossi valutare la silice dopo la fusione del minerale col carbonato di soda, o di potassa, appunto come fu detto; — ed in un' altra parte del minerale valutare l' acido silicico per differenza, facendolo dissipare in vapori mediante l' acido fluoridrico. — Infatti, il minerale polverizzatissimo, cospargerassi con un poco d' acido solforico diluito in un crogiuolo di platino, e questo verrà situato in un recipiente di piombo, in cui porrassi dello spato fluore in polvere, tutta impregnata d' acido solforico concentrato. — Quando si scalda il piccolo apparecchio (coperto con lastra di piombo) svolgesi l' acido fluoridrico, ed il silicato trovasi esposto in un atmosfera del suo vapore, il quale profondamente lo attacca e ne volatilizza l' acido silicico in stato di fluoruro volatilissimo.



$$\underset{\text{Anid: silic.}}{Si\,O^2} + \underset{\text{Ac: fluorid:}}{4\,(H\,Fl)} = \underset{\text{Fluor: silic:}}{Si\,Fl^4} \uparrow + \underset{\text{Acqua}}{2\,(H^2O)} \begin{cases} Fl — P: 73{,}07 \\ Si — \text{»}\ 26{,}92 \end{cases}$$

Il residuo è un misto di solfato, o solfati solubilissimi, e dell'acido solforico eccedente. — Aggiungerassene ancora alcun poco, e si evaporerà bene a secchezza, per determinare poi nella novella soluzione mediante l' acqua stillata, le basi contenute secondo gli usati procedimenti.

Sonvi altresì silicati i quali (come la *cianite*, il *cimofano* e simili) difficilmente si fondono eziandio col carbonato di sodio. — In siffatti casi fa d' uopo ricorrere allo aiuto della potassa caustica, o della soda, le quali non debbonsi peraltro fortemente scaldare a contatto del

platino, che se ne danneggia; perlochè, i frammenti dei precitati alcali si introdurranno nel bel mezzo della massa mista del silicato e del carbonato di soda, dopo di averla ben fortemente compressa nella cavità del crogiuolo.

E sonvi pur silicati che sono misti di alcuni naturalmente solubili negli acidi, e di altri che non lo sono. — Siffatti composti (come il *basalto*, la *dicroite*, o *cordierite;* la *achmite* e simili) trattansi polverizzatissimi con l'acido cloroidrico concentrato a digestione più o meno lungamente durata; quindi si diluisce il misto con l' acqua, ed hassi nel liquido filtrato lo insieme delle basi dei silicati decomponibili. — Ora, la silice gelatinosa che proporzionatamente separossi, e che si trova commista alla polvere del silicato non decomposto, discioglierassi in una soluzione concentrata di carbonato di potassa, mediante la ebollizione ed il trattamento rinnovato per 2 o 3 volte. — La soluzione alcalina contiene tutto l' acido silicico dei silicati decomponibili come dicemmo, e può da essa isolarsi aggiungendo dell'acido cloroidrico, ed evaporando a secchezza.

Quanto rimase insolubile dal trattamento primitivo con l' acido cloroidrico sul silicato naturale, verrà analizzato per via di fusione alcalina, nel modo che descrivemmo.

Vi sono dei silicati i quali oltre l'acido silicico, e le varie basi che lo salificano, contengono altri elementi che giova talora non perdere di vista, ma anzi determinare. Per es:

La Tormalina — contiene il Fluoro e l'Acido borico;
La Spineilanà — Nosiana — l' Acido solforico;
La Cancrinite — L' Acido carbonico ed il Cloro;
La Hauyna — il Cloro — lo Zolfo;
E varj altri — L'Acido fosforico — l' Acido titanico etc:

Dall' *Acido titanico* può venir separata la silice, fondendo il minerale con del bisolfato potassico in un crogiuolo di platino, e consecutivamente trattando con acqua il prodotto della fusione. — L' acido titanico sciogliesi in titanato, e la silice resta indisciolta.

Silicidi — Esempj varj.

Feldspato — Specie varie

Ortosio — Atbite — Petalite — Labradorito
Oligioeasio — Trifano — Anortite — Riacolite.

Feldspato tipico

Silice	P:	52,30	52,45	65,52
Allumina . . .	»	29,00	29,85	17,61
Ossido di ferro .	»	1 95	1,00	0,80
Calce	»	11,69	11,70	0,94
Magnesia . . .	»	0,15	0,16	Tracce
Soda	»	4,00	3,90	1,70
Potassa. . . .	»	0,51	0,60	12,98

Sovente coi materiali sovraccennati, esiste pure del manganese da 6 a 0,54 per 100, e dell'acqua fino a 11,95 per 100.

Serpentino		
Silice	44,0	32,00
Magnesia.	44,0	37,24
Allumina	2,0	0,50
Calce	0,2	10,60
Ossido di Ferro . . .	7,3	0,60
Manganese.	1,5	0,11
Cromo	2,0	0,00
Titano — Soda — Acido carbonico		

Selce — Pietra fuocaja		
Ossido di Ferro . .	2,00	4,20
Silice	92,75	85,20
Allumina	1,10	2,20
Calce	1,25	0,14
Magnesia	0,02	0,25
Ossido di Manganese	0,03	0,15
Acqua — Perdita	il rimanente	
Totale.	97,15	92,11

Vetri varj

Vetro di Boemia		
Silice.	71,6	71,7
Potassa	11,0	12,7
Soda.	0,1	2,5
Calce.	10,0	10,3
Magnesia	2,3	0,0
Allumina.	2,2	0,4
Ossido di Ferro. . . .	3,9	0,3
Ossido di Manganese.	0,2	0,2
In parti	100,2	98,1

Vetro dei Tubi a combustione		
Silice.	73,13	74,0
Calce	10,43	7,2
Allumina	0,30	0,1
Ossido ferrico	0.13	—
Ossido di Manganese	0.26	—
Magnesia	0 46	—
Soda	3,07	—
Potassa.	11,49	18,5
In parti.	92,27	99,8

Cristallo			Flinto		
Silice	59,2	0,51	Silice.	42,5	61,0
Ossido d' Piombo. .	28.2	0,37	Allumina.	1.8	0.0
Potassa.	0,9	0,09	Ossido di Piombo. . .	43,5	33,0
Allumina.	0,1	0,02	Calce.	0,5	0,1
Oss: di Ferro. . } Oss: di Mangan: }	0,008	0,004	Potassa	11,7	6,0
			Acido arsenioso —	tracce	tracce

L'acido borico entra talora nella composizione di alcuni vetri tanto bianchi, che colorati o di decorazione. — Per es: nel vetro carnicino di Sevres, la proporzione giunge da 6,00 a p: 7 per 100.

Vedi, quanto ai difetti del vetro usuale degli istrumenti chimici, ed alla sua analisi a pag. 383.

RADICALE CARBONIO

CARBONIO — **Simbolo C. — Peso atomico 12.**

Corpo diffusissimo in natura sotto forme e combinazioni diverse; cristallizzato, od amorfo. — Il diamante e la grafite sono costituiti di carbonio più o meno puro. — Lo stesso diamante contiene ordinariamente 0,05 a 0,2 per 100 di materie cineree. — La grafite lascia in media un residuo di 5,73, ed al minimo 0,33 per % di corpi estranei *(quarzo, ferro etc.)*. — Combinato ad altri elementi il carbonio fa parte immancabile di tutti i composti organici senza eccezione. Come acido carbonico esiste per $^4/_{10000}$ nell'aria atmosferica; esiste in tutte le acque minerali o sorgive, ed allo stato di carbonato costituisce immense masse della superficie terrestre. Sono proprietà chimicamente caratteristiche del carbonio:

a - **La sua Insolubilità negli acidi, e negli alcali;**

b - **La Inalterabilità pel calore in vasi chiusi;**

c - **Il Convertirsi bruciando in Anidride carbonico.**

Scaldato con nitro, o clorato potassico convertesi pure in acido carbonico che rimane in combinazione con l'alcali. Tale fenomeno avviene con viva ignizione del carbone, ed anco talora con esplosione.

Qualunque composto di carbonio, scaldato a rosso con ossido di rame, ovvero con del cromato di piombo produce dell'anidrido carbonico che si sviluppa, e che può essere nelle sue minime tracce riconosciuto:

a - **Mediante l'Acqua di calce, o l'Acetato di piombo;**

b - **Con la Potassa che lo assorbe completamente.**

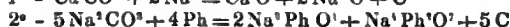
Carbonio puro del tutto si ottiene difficilmente. Ancora quello preparato con lo zucchero, comecchè calcinato per lungo tempo, sempre contiene da 0,2 d' idrogeno, e 0,5 per 100 d'ossigeno. — Puossi per gli usi chimici ottenere del puro carbonio dalla grafite nel modo seguente (1).

La grafite finamente polverizzata debbesi mescolare con $^1/_{14}$ p: di clorato potassico, ed il miscuglio distemprerassi in una quantità d'acido solforico concentrato, due volte tanto il peso della grafite impiegata. Il miscuglio scaldasi a bagno di vapore quanto fa d'uopo alla cessazione dello sviluppo dei vapori clorosi; poi fassi raffreddare, si distempra nell'acqua, e largamente si lava. — Dopo tale trattamento se la massa venga asciutta e riscaldata a rosso, aumenta assai di volume pei vapori che emette e finisce col ridursi in una polvere estremamente sottile. — Se la grafite originariamente contenesse della silice, potrebbesi eliminare, aggiungendo al miscuglio di essa, del clorato e dell'acido solforico, un poco di fluoruro di sodio. — La silice si elimina in tal guisa come fluoruro silicico *(Grafite di Brodiè)*.

Tra i composti inorganici dell'ossigeno e del carbonio, meritano uno speciale riguardo l'*Anidrido carbonico, Acido carbonico* etc. e l'*Ossido di carbonio,* prodotto immediato di una imperfetta combustione del carbonio in una quan-

(1) Trattando a rosso il carbonato di calcio col sodio, ovvero il carbonato di sodio col fosforo, puossi ottenere carbonio puro divisissimo. Infatti:


1° - $CaCO^3 + 2Na^2 = CaO + 2Na^2O + C$


2° - $5Na^2CO^3 + 4Ph = 2Na^3PhO^4 + Na^4Ph^2O^7 + 5C$

tità d'ossigeno insufficiente; — ovvero della scomposizione del gas carbonico. — Il carbonio peraltro o libero e combinato valutasi pur sempre in condizione d'acido carbonico gas, ovvero di carbonato insolubile.

Le combinazioni del carbonio con gli altri corpi, generalmente appartengono alla grande famiglia di prodotti organici.

L'Acido carbonico

Anidrido carbonico . . . = CO^2 — { Carbonio 27,27 — 12 } 44
L'Acido carbonico normale = $CO^3 H^2$ { Ossigeno 72,72 — 32 }

Densità, l'Idrogeno = 1 = 22; *L'aria* = 1 = 1,5241
Coefficente della dilatazione tra 0 *e* 100. . = 0,3719
1 *Litro di Gas a* 0 *temp: e* 0,760 *pres: pesa Gr:* 1,9660

Caratteri — Gas incoloro, condensabile, di odore leggiermente pungente, più grave assai dell' aria atmosferica, arrossante la carta inumidita di laccamuffa, ma non permanentemente; contrario a ogni combustione; solubile nell'acqua e nell'alcool sotto la pressione di 0,760, nelle proporzioni seguenti, secondo le temperature:

Temp:	Acqua	Alcool	Temp:	Acqua	Alcool
0	1,7977	4,3295	10	1,1847	3,5140
3	1,5687	4,0589	12	1,1018	3,2807
5	1,4497	3,8908	15	1,0026	3,1993
8	1,2809	3,6573	20	0,9014	2,9465

Siffatte soluzioni perdono del tutto il gas contenuto per la ebollizione. — Può ritenersi che l'acqua scioglie sensibilmente lo stesso volume di gas, qualunque sia la sua densità; in conseguenza, il peso del gas assorbito si accresce proporzionatamente alla pressione cui si assoggetta. Peraltro tal legge non è rigorosa.

L'Acido carbonico e i reagenti

La potassa caustica assorbe prontamente l'acido carbonico, sia essa in pezzi di idrato, ovvero in soluzione.

L'*Acqua di barite* e l'*Acqua di calce* a contatto dell'acido carbonico gas, o della sua soluzione producono immantinente un precipitato bianco di carbonati normali, so-

lubili in un grande eccesso d'acido carbonico, e solubili con effervescenza nell'acido cloroidrico, azotico, acetico etc.

Lo *Acetato di piombo* è precipitato dall'acido carbonico in bianco di carbonato = $2(PbCO^3) + (Pb^2 2 HO)$ solubile nell'acido acetico.

Del resto, l'acido carbonico non precipita nè il cloruro di calcio, nè il cloruro di bario, nè quello di magnesio.

Tra i *Carbonati normali*, sono solubilissimi quelli soltanto dei metalli alcalini, cioè di potassio, di sodio, d'ammonio; pochissimo solubile quello di litio. Le soluzioni dei carbonati alcalini reagiscono alcalinamente, e producono un precipitato con le soluzioni dei sali di tutti gli altri metalli.

Convertonsi in bicarbonati solubili nell'acido carbonico libero, parecchi carbonati normali, che di per se stessi sono insolubili, come quelli delle terre alcaline, del ferro, e del manganese. — Il riscaldamento eliminandone l'acido carbonico determina la precipitazione di un carbonato normale, o di un carbonato basico pur sempre insolubile.

Tutti i precipitati prodotti dai carbonati alcalini nelle soluzioni comecchè diluitissime dei sali di calcio, di bario, di magnesio, di piombo o d'argento, sono rapidamente disciolti dagli acidi azotico o nitrico.

Il *Cloruro d'ammonio* in soluzione scioglie più o meno facilmente i carbonati normali di bario, di stronzio, di calcio, e di magnesio, specialmente al caldo.

L'ammoniaca riprecipita tali composti, tranne il carbonato magnesico.

I carbonati acidi di potassio e di sodio non precipitano il solfato magnesico, nè le soluzioni diluitissime dei sali di calcio. Ben sono precipitati dal bicarbonato di sodio i sali d'alluminio, ed i sali ferrici.

I *Carbonati solidi*, ovvero in soluzioni assai concentrate, facilmente si riconoscono per la effervescenza che vi si desta pel contatto di un acido energico. Il gas cui debbesi la effervescenza è inodoro, e fatto arrivare a contatto dell'acqua di calce, o di una soluzione piombica, tosto vi determina un precipitato bianco.

La effervescenza può essere provocata da un acido energico non solamente sui carbonati, ma eziandio sui

solfuri, sui solfiti e gli iposolfiti; ma il gas che erompe dalla reazione è caratterizzato dall'odore o del solfido idrico, o del gas solforoso. — Similmente svolgono anidrido carbonico i cianati decomposti dagli acidi, ma il gas è sempre accompagnato dal penetrante odore dell'acido cianico, ed oltre a ciò il residuo contiene un sale d'ammonio.

Il riscaldamento comecchè energico non decompone i carbonati normali di potassio e di sodio; — decompone molto stentatamente a bianco i carbonati di bario e di stronzio, ed a rosso lungamente durato scompone affatto il carbonato di calcio.

La presenza di sostanze organiche, o del carbone, determina o facilita grandemente ed a più bassa temperatura la scomposizione dei carbonati, avvegnachè l'acido carbonico si risolva in ossido di carbonio.

Eccettuati quelli che di sopra notammo, tutti gli altri carbonati metallici sono facilmente decomposti per opera del calore; così che resta l'ossido, ovvero anco il metallo ripristinato.



Formule generali Carbonati $Co'' \left\{ \begin{matrix} Mo \\ Mo \end{matrix} \right\}$ — Bicarbonati $Co'' \left\{ \begin{matrix} OH \\ MO \end{matrix} \right\}$ C: Acidi

Carbonato di potassio normale	$= K^2CO^3$	= 138,28
Bicarbonato di potassio	$= K H CO^3$	= 100,14
Carbonato di sodio.	$= Na^2 CO^3$	= 106 —
Carbonato normale d'ammonio .	$= Am^2CO^3$	= 96 —
Bicarbonato d'ammonio . . .	$= Am H CO^3$	= 79 —
Carbonato d'ammonio del commercio	$= Am^4 C^3 O^8$	= 236 —
Carbonato di bario, o di barite.	$= Ba CO^3$	= 197 —
Carbonato di calcio (marmo) .	$= Ca CO^3$	= 100 —

Valutazione dell' Acido carbonico

I casi che più di frequente possono presentarsi relativamente alla determinazione dell' acido carbonico sono i seguenti, cioè che esso si trovi:

1° - In un miscuglio gassoso;

2° - In una soluzione acquosa (*Acque minerali* etc.).

3° - In un composto solido (*Carbonati* etc:).

Il 1° caso si risolve per assorbimento del gas mediante lo idrato di potassa, nei modi che già descrivemmo. (*Vedi pagina 610*).

Il 2° cioè la determinazione dell'acido carbonico nelle sue soluzioni acquose, si può conseguire precipitandolo in carbonato, o mediante il cloruro di calcio ammoniacale o l'idrato di calce, e pesando il carbonato prodotto, ovvero analizzandolo alcalimetricamente.

Il 3° caso, cioè l'analisi dei composti solidi (carbonati etc:) può operarsi o per calcinazione del composto deducendo l'acido carbonico dalla perdita; ovvero per eliminazione del gas determinata da un acido più energico;— ed anco in questo caso può valutarsi l'acido carbonico dalla perdita che subisce il miscuglio preparato con pesi esattamente determinati.

L'Acido CO^2 dalle Soluzioni acquose

Metodi — Mediante l'idrato di calce — Mediante il cloruro di calcio, o di bario ammoniacali.

La soluzione proposta può contenere:

a - **Dell'Acido carbonico solamente;**

b - **Dell'Acido libero e dei Bicarbonati, o Sesquicarbonati.**

a - Se contiene solamente del gas carbonico puossi provocarsene direttamente la precipitazione con dell'idrato di calce in eccesso. — Per esempio si pone dentro un matraccio della capacità di circa 500 C: C:, 2 o 3 grammi di idrato di calce perfettamente privo di carbonato, e si pesa esattamente insieme al turacciolo di chiusura. Poscia fassi arrivare l'acqua gassosa sopra lo idrato, e si pesa di nuovo per conoscere il peso dell'acqua sopra la quale cade lo esperimento.

Il misto riscalderassi quindi a bagno-maria aprendo di tempo in tempo il matraccio, ed in tal guisa avremo ridotto il carbonato di calce amorfo in carbonato grave e cristallino, assai più facilmente trattabile. Dopo un qualche tempo di riposo si decanta accuratamente il liquido limpido, ed il precipitato senza ulteriori lavacri si raccoglie sopra di un filtro, il quale contenendo così lo idrato di calce libero, ed il carbonato calcareo, viene introdotto

in un apparecchio adattato per diffinire l'analisi. — Esso consiste:

1° - Di un matraccetto munito di un tubo di Welter;

2° - Di un tubo annesso, piegato ad U e contenente del cloruro di calcio fuso per trattenere il vapore acquoso;

3° - Di un tubo successivo contenente dei frammenti di vetro cosparsi d' acido solforico concentrato;

4° - Di un tubo ad U rigorosamente pesato, e contenente della calce sodica. — Essa debbe assorbire l' acido carbonico che dedurrassi dallo aumento del peso;

5° - Finalmente, di un tubetto curvo ad U e contenente nella prima branca della soda calcica suddetta, e nella finale, del cloruro di calcio, destinato a trattenere il vapore acquoso esteriore.

Si pesano insieme i due tubi ad acido solforico, ed a calce sodica; si introduce il filtro nel matraccio, e vi si fa cadere dell' acido azotico diluito, ponendo prima un poco di mercurio nel tubo di Welter. — L'acido carbonico si sviluppa, si asciuga, e viene assorbito completamente dal tubo contenente la soda calcica. — Da ultimo puossi scaldare alquanto il matraccio, ed anco si debbe determinare il completo assorbimento del gas carbonico, aspirando un poco dal tubo estremo dello apparecchio.

Tal modo di procedere conduce ad esattissimi resultamenti, e non si muta, se pure l' acqua gassosa contenga oltre l' acido carbonico, eziandio

b - Dei *Sesquicarbonati* o dei *Bicarbonati*. — In questo caso, basta di aggiungere con lo idrato di calce, ancora del cloruro calcico, allo scopo di decomporre i carbonati alcalini. — L' acido carbonico di essi precipiterassi in tal guisa in carbonato calcareo, e l'analisi fornirà il dato quantitativo dell'acido carbonico tutto, libero e combinato.

Mediante il Cloruro di calcio, o di bario

Esercizio

L' acido carbonico sia libero tutto, o combinato in parte come sesquicarbonato, o bicarbonato, precipiterassi completamente se all' acqua che lo contiene si unisca

una soluzione di cloruro calcico, o baritico, alquanto ammoniacale. — L'ammoniaca sia scevra affatto di carbonato. — Quando si tratti dell'analisi di un acqua minerale gassosa, conviene riceverne un volume determinato alla sorgente istessa, dentro un matraccio di nota capacità, e contenente un volume pur noto di soluzione limpidissima di cloruro di calcio, o di bario ammoniacale. — Del resto, puossi operare o misurando come accennammo, ovvero pesando l'acqua che assoggettiamo all'analisi. — Si abbandona nel recipiente chiuso del tutto il misto, e quando il precipitato si è ben raccolto insieme, si decanta il liquido limpido sopra di un filtro, e si sostituisce il liquido tolto con dell'acqua alla temperatura ordinaria ma per ebollizione disaereata, si agita bene, e al momento opportuno, cioè dopo il lavacri 3 o 4 volte reiterati, si raccoglie il precipitato sul filtro, se ne compie la lavatura con dell'acqua leggiermente ammoniacale, quindi si dissecca, e si riscalda a rosso incipiente per determinarne il peso come carbonato calcareo.

Se l'acqua gassosa contiene pur dei solfati, conviene adoprare non il cloruro di calcio, ma quello baritico. — In tal caso, il precipitato complesso sarà di solfato e di carbonato. — Ora determinatone il peso, decomporrassi con dell'acido cloroidrico diluito, e quindi si avrà come residuo insolubilo il solfato di bario, e dedurrassi per differenza il carbonato di barite, d'onde l'acido carbonico. — In entrambi i casi valgono i dati seguenti:

P: 100 *di Carbonato di Calce equiv: a* P. 44,0 } di CO^2
P: 100 *di Carbonato di Barite* » » 22,0 }

Del resto, l'acido carbonico di questi precipitati può sempre agevolmente determinarsi per analisi volumetrica, nei modi che ci accingiamo ad esporre.

Metodo di Pettenkofer

Esercizio

Questo procedimento si fonda sull'uso,

a - Dell'acqua di calce o di barite come assorbente,

b - Dell'acido ossalico per l'analisi alcalimetrica.

Se l'acqua contiene oltre l'acido carbonico un carbonato alcalino, o qualsivoglia altro sale precipitante la calce, aggiungerassi all'acqua preventivamente una soluzione neutra di cloruro di calcio. — Se vi esistessero altresì dei sali di magnesia, la loro precipitazione verrà impedita aggiungendo all'acqua un poco di cloruro di ammonio.

Ecco la pratica del procedimento. — Sciolgasi

Acido ossalico cristallizzato.	*Grammi* 2,8636
Acqua distillata 1 *litro* . .	*Cent: Cub:* 1000

La soluzione corrisponde esattamente ad 1 litro, ed 1 C:C: corrisponde o equivale ad 1 milligrammo d'acido carbonico. — Graduerassi l'acqua di calce prendendone per es: 45 C: C: e trattandola con la soluzione ossalica mediante un tubo graduato, fino a neutralizzazione completa, la quale è indicata dalla cessazione dello arrossamento della carta di curcuma. Si nota la equivalenza della soluzione ossalica in rapporto alla soluzione calcica.

D'altra parte si porranno dentro un matraccio

Dell'Acqua da esaminare	C: C: 100
Soluz. neutra di Cloruro di calcio .	» 3
Soluz. satura di Sale ammoniaco . .	» 2
Acqua di calce graduata.	» 45

Si chiude il matraccio, si agita il misto e si lascia in riposo per 12 ore. Il volume complessivo del liquido è ridotto a C: C: 150; se ne traggono della parte limpidissima 2 volumi distinti di 50 centim: ciascheduno, e l'uno dopo l'altro si neutralizzano con la soluzione normale dell'acido ossalico. — Il 1° volume serve ad una valutazione approssimativa, il 2° all'analisi correttiva o definitiva.

Ora, poichè operammo da ultimo sopra la terza parte del volume totale del liquido, si triplicheranno i C: C: dell'acido ossalico che furono necessari alla neutralizzazione, e questo numero detratto da quello dei C: C: occorrenti a neutralizzare i 45 C: C: dell'acqua di calce normale, la differenza rappresenta lo equivalente della

calce che fu precipitata dall' acido carbonico — e già dicemmo che 1 C: C: di soluzione ossalica corrisponde a *Grammi* 0,001, (1 milligrammo) d'acido carbonico gas.

Avvertenza — Se l'acqua fosse molto gassosa, la soluzione di barite dovrebbesi preferire a quella di calce, premettendo sempre la sovraccennata graduazione rispettiva del liquido alcalino e dell'acido ossalico.

Valutazione distinta

Dell'Acido libero, e dell'Acido combinato

Eserczj quantitativi

A questo effetto giova fare uso dell'acido azotico normale, e della soluzione baritica, operando volumetricamente.

Supponiamo che la soluzione baritica e l'acido azotico normalmente si equivalgano in volumi, nel rapporto seguente *(o qualsivoglia altro).*

Acqua di barite. . . . . *C: C:* 30,0
Acido azotico decinormale . . . . *C: C:* 54,5

Tale rapporto o simile stabilirassi con una preliminare esperienza. *(L'acido azotico della densità* — 1,215).

500 C: C: dell'acqua gassosa si mescoleranno con
30 C: C: della soluzione baritica = (54,5 Acido decinormale)

e si faranno insieme bollire; poi chiuderassi il matraccio, e si lascerà bene in riposo fino al raffreddamento.

300 C: C: del liquido limpido si neutralizzeranno con l'acido normale suddetto, di cui supponiamo sieno occorsi C: C: 6,5 — Applicando tal risultato ai 530 C: C: della totalità del liquido avremmo C: C: 11,5, i quali dedotti dai C: C: 54,5 che complessivamente sarebbero occorsi a neutralizzare i 30 C: C: della soluzione baritica, abbiamo C: C: 43 d'acido azotico normale.

Il fattore corrispondente in acido carbonico è 0,0022
Ora, 43 C: C: dell'acido × 0,022 danno 0,0946

Tal cifra esprime in grammi la quantità dell'acido carbonico esistente nei 500 C: C: dell'acqua presa ad esaminare, sia

1° - Allo stato libero affatto; — 2° - Costituente i bicarbonati.

D'altra parte, il precipitato da cui decantossi il liquido limpido, contiene ridotto in carbonato normale insolubile di barite

1° – L'Acido dei bicarbonati, e dei carbonati;

2° – Quello esistente in stato di libertà.

Infatti, l'acqua di barite saturando il gas carbonico libero, e neutralizzando quello dei bicarbonati, travolge seco in una completa precipitazione tutto l'acido carbonico dell'acqua in esame — L'analisi di questo precipitato fassi nel modo istesso, cioè volumetricamente, trattandolo dopo i lavacri accurati, con l'acido azotico normale, di cui supponiamo occorressero Cent: cub: 8,4 — Laonde porremo:

C: C: 8,4 =	*Acido carbonico totale.* .	*Gr:*	0.1848
Da sottrarre	*Acido lib: e dei Bicarbon:*	»	0,0920
Rimane	*Acido combinato* . . .	»	0,0902

Certamente, l'acido carbonico costituente i bicarbonati è eguale a quello dei carbonati normali. Quindi porremo:

Acido come bicarbonato.	*Gr.*	0,0902
Acido dei carbonati normali	»	0.0902
Acido libero affatto (per differenza). .	»	0,0044
Totale — Acido carbonico	*Gr.*	0,1848

Ridurrassi in volume il peso del gas ritrovato, fondando il calcolo sopra il seguente dato:

1000 *C: C: di gas a* 0, *e* 0,76 *di pres: pes:* *Gr:* 1,96663

L'Acido carbonico dai Carbonati solidi

Relativamente all'acido carbonico, questa determinazione può effettuarsi in più modi, ma segnatamente:

a – **Per calcinazione col borace fuso;**

b – **Per scomposizione mediante gli acidi.**

Entrambi questi procedimenti conducono a valutare l'acido carbonico dalla perdita, inquantochè col borace qualunque carbonato anidro si decompone, perdendo l'acido carbonico solamente, se altro di volatile pur non vi sia; — e nel secondo modo un peso definito del carbonato, contenga pure dell'acqua, viene scomposto mediante l'acido solforico in un apparecchio pesato.

1° — Mediante il borace

Il carbonato, qualunque sia la sua base deve essere anidro — Fonderassi del borace in un crogiuolo di platino pesato, e si farà poi freddare sotto una campana accanto a dell'acido solforico, ovvero in un apparecchio disseccatore; quindi si porrà nel crogiuolo pesato novellamente, il composto ben disseccato, ed anco una volta si peserà — Per tal modo son noti il peso del borace e quello del carbonato. La proporzione tra questi due corpi deve essere nel rapporto di 4 di borace per 1 p: del composto.

Scaldasi gradatamente fino a rosso, ed in tale stato si mantiene tanto che la massa entri in tranquilla fusione; quindi si pesa dopo il raffreddamento, e la perdita del peso rappresenta esattamente l'acido carbonico svolto.

Se il sale che si analizza contenesse dell'acqua di cristallizzazione, questa disperderebbesi insieme col gas carbonico, e la perdita rappresenterebbe il peso complessivo di questi due materiali.

Dicemmo che il metodo è bene applicabile all' analisi di tutti i carbonati; infatti, gli ossidi stessi che per riscaldamento passano ad un grado superiore di ossidazione a contatto dell'aria, sono preservati dal borace contro tal cambiamento, specialmente se si operi con qualche precauzione.

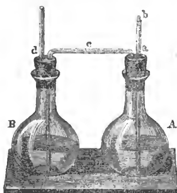
2° - Per scomposizione con gli Acidi

Esercizio

Un peso determinato del carbonato proposto all'analisi, viene decomposto col l'acido solforico in un apparecchio esattamente pesato. — L'acido carbonico si sviluppa e va disperso sotto forma gassosa, perdendo ogni traccia di umidità a traverso l'acido solforico contenuto nello apparecchio che qui disegnamo.

Un peso definito della sostanza da analizzare vien posto nel matraccetto *A*, e vi si aggiunge d' acqua per circa due terzi della capacità di quel recipiente. — D'altra parte porrassi nel matraccetto *B* dell'acido solforico concentrato fino a riempierne a mezzo la sua capacità. — Del resto, la descrizione del modo di agire dello apparecchio, e di

condurre in tutte le sue parti lo esperimento, vedrassi dallo studioso a pag. 1047, — senza che faccia d'uopo pel caso attuale alcuna illustrazione ulteriore.



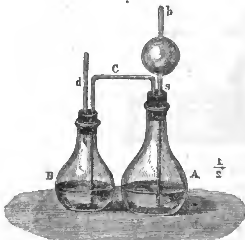
Il peso complessivo di questo apparecchio caricato de' suoi materiali di reazione, oscilla tra i grammi 70 ed 80, e quindi puossi con una bilancia bastantemente sensibile valutare la perdita con rigore analitico.

Carbonati — Solfuri e Solfiti

Generalità

Nella sovraccennata concomitanza, egli è evidente che l'acido solforico scomponendo il carbonato ed anco il solfuro e i solfiti per avventura esistenti, la perdita del peso non indica più l'acido carbonico solo. Fa d'uopo in tal caso unire anticipatamente alla sostanza proposta un poco di soluzione di cromato giallo potassico il quale decompone siffatti sali, e li sottrae alla influenza dell'acido solforico. — Similmente se il carbonato da analizzare contenesse cloruri, occorrerebbe mescolarvi nel piccolo palloncino *A* un poco di solfato d'argento disciolto; — ovvero potrebbesi adattare al tubo *d* di uscita del gas carbonico, un'altro tubo piegato ad *u* ripieno di frammenti di pomice preparata, facendola bollire in una soluzione satura di solfato di rame fino alla completa eliminazione dell'aria. — Scaldasi quindi fintantochè il sale rameico si disidrati, e si applica come assorbente all'uso sopraindicato.

Quei carbonati di cui le basi formano un composto insolubile con l'acido solforico, non possono decomporsi analiticamente con esso, e fa d'uopo ricorrere all'uso dell'acido azotico, modificando alcun poco lo apparecchio nel modo che qui si disegna.



Il tubo a palla si carica con acido azotico diluito, in quantità più che bastevole a scomporre il carbonato proposto — Impedirassi la discesa dell'acido dalla parte inferiore del tubo, chiudendone il superiore orifizio con una pallottolina di cera. — In sul principio non fassi pescare la punta del tubo a palla nel liquido del palloncino. — Pesato lo apparecchio, o postolo in equilibrio sulla bilancia, spingesi allora cautamente il tubo per entro il liquido fino presso al fondo, e quindi aprendone di tempo in tempo l'orifizio, farassi cadere l'acido azotico a piccole porzioni volta per volta, fintantochè il carbonato completamente sia decomposto. — L'acido carbonico traversa l'acido solforico del matraccetto *B*, e si disidrata. — Completerassi lo esperimento scaldando il matraccetto *A* fintantochè la ebollizione del misto incominci; poscia si aspira l'acido carbonico dello apparecchio, e dopo il raffreddamento dalla perdita del peso si desume quello dell'acido carbonico dissipato.

GRUPPO III

Caratteristiche { **Metalli non precipitabili dal Solfido idrico; Idem non precipitabili dal Solfuro d'ammonio; Precipitabili dal Carbonato d'ammonio.**

Metalli Alcalino-terrosi

Bario — Stronzio — Calcio — Magnesio

Caratteri generali del gruppo

Decompongono l'acqua, sono ossidabili alla temperatura ordinaria.

Sono solubili gli ossidi, o gli idrati di barite — di calcio — di stronzio.

È insolubile l'ossido di magnesio, quasi insolubile l'Idrato. Sono insolubili nell'acqua i lor carbonati ed i fosfati, — quindi, le lor soluzioni sono precipitate dal carbonato di soda, dal carbonato di potassa, e simili, come dai fosfati alcalini normali.

Gli acidi azotico, cloroidrico ec: sciolgono agevolmente i sali sopracitati.

Gli ossidi, o gli idrati decompongono il cloruro d'ammonio con svolgimento d'ammoniaca, a freddo, ed a caldo:

Dei Solfati del Gruppo. { **È insolubile affatto quello di Bario; Pochissimo solubile quello di Stronziana; Solubile alquanto quello di Calce; Solubilissimo quello di Magnesia.**

Dicemmo che non sono precipitabili dal solfido idrico; infatti, i loro solfuri sono tutti solubili nell'acqua, o facilmente decomponibili dagli acidi.

Il solfuro d'ammonio può determinare la precipitazione dei sali di questo gruppo, se essi sieno di per se stessi insolubili nell'acqua *(per es: un fosfato)*; — nella quale contingenza, lo stato di soluzione del sale dipendendo da un acido libero, e questo venendo neutralizzato dall'ammonio del reagente, il sale si precipita, essendo rimossa la causa della sua solubilità *(ossalato, borato, fluoruro, fosfato etc.)*.

RADICALE BARIO

BARIO — **Simbolo** Ba — **L'Atomo 137.**

Metallo radicale dei composti baritici. — Bianco, argenteo, malleabile, più grave dell' acido solforico concentrato (4 o 5); fusibile sotto il calor rosso, alterabile all' aria che l' ossida; decomponente l' acqua con immediato svolgimento di idrogeno. — È diatomico.

Composti

L' Ossido anidro. . = Ba O

L' Idrato baritico . = Ba (OH OH) = Ba $\begin{Bmatrix} OH \\ OH \end{Bmatrix}$

Il Solfuro. . . . = Ba S — **Solfato** = Ba SO^4

I composti aloidi corrispondono alla sua diatomicità (Ba Cl^2) (Ba J^2) etc: *(Vedine i minerali - Esempj).*

Witherite — Barolite			**Spato pesante**	
Barite . . .	77,1	62	**Solfato baritico** . .	97,80
Acido carbonico.	22,5	22	**Solfato di calce** . .	1,40
Calce	0,4	00	**Oss: di ferro — Allum:**	0,10
Acqua	0,0	16	**Silice.**	0,10

Il carbonato di barite, trovasi non raramente commisto al solfato, fino anco nella proporzione di P: 34 per 100; e per converso il solfato o lo spato si trova consociato al solfato di stronziana, al solfato di calce etc. Veggansi gli esempj seguenti:

Solfato bario-stronzianico		**Barito-calcite**	
Solfato stronz: . P:	63,204	**Carbonato di barite** P:	64,248
Solfato di barite. »	33,195	**Carbonato di calce** »	32,882
Protossido di ferro »	0,588	**Carbon: di stronziana** »	2,870
Acqua . . . . »	0,720	**In parti** . . . »	100,000

Dell' ossido di bario, e dello idrato, nonchè dell'acqua di barite. *(Vedi quello che ne dicemmo a pag: 438).*

Soluzioni baritiche e Reagenti

Le soluzioni baritiche possono essere o di azotato, o di cloruro, o di acetato; — sono questi i casi più ovvj. — In cosiffatte soluzioni, o altre simili l' *Acido solforico* ed i *Solfati solubili* precipitano in bianco ($Ba\,SO^4$).

Lo intorbidamento, o la più o meno decisa precipitazione può verificarsi nelle soluzioni dei sali baritici, anco mediante le soluzioni, naturalmente diluitissime dei solfati di calcio, o di stronzio. Infatti, la soluzione del solfato di stronzio contiene di qnesto sale $^1/_{6895}$; — e quella di solfato di calcio $^1/_{430}$. — Ma la insolubilità del solfato di barjo è sì grande, che come dicemmo, anco il solfato stronzianico vale a manifestare la presenza della barite. — Il solfato baritico è insolubile negli acidi diluiti, e negli alcali.

Avverti, che la presenza dei citrati alcalini, previene in gran parte la precipitazione del solfato baritico (come altresì di quello di stronzio e di calcio).

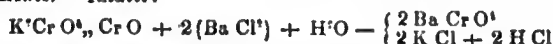
Il *Cromato potassico* e il *Bicromato potassico* precipitano in giallo ($Ba\,Cr\,O^4$) le soluzioni baritiche. — Il resultante cromato *è solubile nell' acido azotico*. — Non sono precipitate le solnzioni di calcio, e di stronzio dai cromati alcalini, ed è pur questo un carattere differenziale tra questi tre metalli gradatamente simili tanto (1).

L'Acido fluosilicico ($H^2Si\,Fl^6$), precipita i sali baritici — non precipita quelli di stronzio — non precipita quelli di calcio.

Il precipitato indotto dall'acido fluosilicico nelle soluzioni di bario = ($Ba\,Si\,Fl^6$) è bianco, cristallino, insolubile nell' alcool, e negli acidi diluiti, pochissimo solubile nell' acqua.

L' Acido ossalico non precipita i sali baritici (2) — precipita quelli di stronzio — non precipita quelli di calcio.

(1) Il bicromato potassico ($H^2Cr\,O^4$). ($Cr\,O^3$) precipita il bario imperfettamente. — Infatti:



$$K^2Cr\,O^4,, Cr\,O + 2(Ba\,Cl^2) + H^2O - \begin{cases} 2\,Ba\,Cr\,O^4 \\ 2\,K\,Cl + 2\,H\,Cl \end{cases}$$

(2) Se non che in soluzioni molto concentrate (*L'Ossalato* — $Ba\,C^2O^4$)

Del resto, le soluzioni baritiche sono precipitate in bianco;

Dal Fosfato di sodio	in $(Ba\,H)\,Ph\,O^4$
Dai Carbonati alcalini. . . .	in $Ba\,CO^3$
Dalla Potassa caustica. . . .	in $Ba\,(OH,OH)$
Dallo Arseniato ammonico . .	in $Ba\,H,\,As\,O^4$

Tutti questi precipitati sono solubili negli acidi diluiti, e nell'acido acetico istesso. — L'ammoniaca non determina precipitazione alcuna nei sali di bario, se essa sia affatto scevra di carbonato.

Al *Cannello*, i sali baritici (specialmente se inumiditi alcun poco con dell'acido cloroidrico), esposti alla fiamma interna, comunicano a' suoi bordi esterni un color verde caratteristico.

Valutazioni quantitative

Generalità

La barite può separarsi da tutti i metalli precedentemente studiati (eccettochè dal piombo), mediante l'acido solforico.

Dal piombo può separarsi mediante il solfido idrico.

Per separarla dalla stronziana, e dalla calce, occorrono speciali procedimenti di cui dirassi in appresso.

Le forme sotto le quali puossi ottenere valutabilmente la barite sono:

Il Solfato . .	$= Ba\,SO^4$	— insolubilissimo
Il Carbonato.	$= Ba\,CO^3$	— insolubile
Il Fluosilicato	$= Ba\,Si\,Fl^6$	— assai insolubile

Si residuano in *Solfato baritico* per evaporazione con un poco d'acido solforico, tutti i composti baritici ad acido volatile purchè altro non siavi che possa rimanere misto al solfato residuale, per naturale fissezza.

Si residuano in *Carbonato baritico* per calcinazione i sali di bario ad acido organico.

Del resto si prestano alla precipitazione vuoi in solfato, o vuoi in carbonato, tutti i sali solubili, per doppia scomposizione.

La barite puossi valutare anco per analisi volumetrica

Barite come Solfato

Modi della precipitazione (*Vedi pag: 663*)
Proprietà del Solfato baritico (*Vedi pag: 666*)
Avvertenze varie (*Vedi pag: 669*)

Barite come Carbonato

Procedimento

1 - Aggiungere ammoniaca al soluto;
2 - Versarvi del carbonato d'ammoniaca;
3 - Abbandonare al riposo in luogo caldo.

Filtrasi poscia, e si lava il carbonato baritico con dell' acqua leggiermente ammoniacale; si asciuga quindi, e si scalda a rosso in crogiuolo di platino.

La presenza di un grande eccesso di sali ammonici implica una leggiera perdita.

Il *Carbonato di barite è bianco,* polverulento — Solubile in P: 14137 d'acqua fredda — Solubile in P: 15421 d'acqua bollente — Solubile nelle soluzioni di cloruro, e azotato d'ammonio — Solubile nell'acqua acidula di gas carbonico

P: 141000 *d'Acqua ammon. sciolgono* P: 1 *di Carbonato*

Del resto, il carbonato baritico è inalterabile all'aria, ed indecomponibile a calor rosso. — A fuoco violento di fucina, e specialmente se vi influisce il vapor d'acqua, totalmente si scarbonata, o si decompone.

Composizione P: 100	*Bario*	69.55	*Barite*	P: 77,67	**Mol = 197**
	Carbonio	5,09	*Acido*	» 22,33	
	Ossigeno	24.36			

Calcinato con del carbone, il carbonato baritico si risolve in barite caustica (l' ossido) ed in gas ossido di carbonio.

Barite come Fluosilicato

La soluzione da cui vuolsi precipitare la barite in fluosilicato debbe essere neutra, o leggiermente acidula. — Vi si affonde un eccesso d'acidoidrofluosilicico (che debbesi conservare in una bottiglia di guttaperca), si raddoppia il misto con alcool puro, si lascia in riposo per 12 ore, e finalmente si raccoglie il precipitato sopra di un filtro

pesato, si lava il fluosilicato con un miscuglio d'acqua e d'alcool a parti eguali, fintantochè il liquido che passa più non dia segno di acidità; e tanto basta.

Il Fluosilicato debbesi asciugare a + 100 gradi, e così poi valutare. — Questo sale è in polvere cristallina, incolora; — sciogliesi in p: 3800 d'acqua fredda; e più assai nell' acqua bollente, assaissimo nell' acqua acidulata di acido cloroidrico. — Sciolgono:

P: 428 *di soluz: di cloruro d'ammonio*	P: 1	di Fluosilicato
P: 589 *di soluz: detta diluita*	» 1	

Il fluosilicato di barite è inalterabile all' aria, ed alla temperatura di + 100 gradi.

Composizione	*Bario.* . .	P: 68,5 — 49,10	in P: 100
	Silicio . .	» 14,0 — 10,00	
	Fluoro . .	» 57,0 — 40,86	

Valutazione volumetrica *(Vedi in appresso).*

Separazione della Barite dagli Ossidi varj *(Vedi in appresso* e cioè dopo *Stronzio — Calcio — Magnesio etc:).*

RADICALE STRONZIO

STRONZIO — **Simbolo** Sr'' — **Peso atomico** = **87,5. Divalente.**

Metallo di color giallo; pesante specificamente 2,5,— non distillabile, e quanto all' alterabilità per l'acqua, per l' aria, per gli agenti chimici, similissimo al bario *(Vedi).*

Esistono in natura i seguenti prodotti dello stronzio principalmente, cioè:

Il Carbonato o Stronzianite. . . . = $Sr\,CO^3$
Il Solfato, o Celestina . . . . . . = $Sr\,SO^4$

Veggasi la composizione degli esempj naturali:

Stronzianite		Celestina	
Stronziana	68,63	Stronziana	56,26
Calce	1,29	Acido solforico. . .	42,95
Ossido di manganese .	0,08	Ossido di ferro e mang:	0,03
Acido carbonico . .	29,73	Argilla	0,05
Acqua	0,25	Carbonato di calce . .	0,10

In varj esemplari esiste eziandio alcun poco di bitume, e sonvi poi composti resultanti dalla unione mineralogica del solfato baritico, col solfato stronzianico. *(Vedi Bario, Barite).*

I principali composti chimici dello stronzio si simboleggiano come segue, cioè:

L' Ossido — o Stronziana.	= Sr O
L' Idrato stronzianico . .	= Sr (OH. OH
Il Cloruro stronzianico .	= $SrCl^2$ (e simil: $SrBr^2$)
Lo Azotato stronzico . .	= Sr $(2 Az O^3)^2$
Il Carbonato — Il Solfato	= $SrCO^3$ — $SrSO^4$ etc:

Esperienze varie

1° - L'ossido di stronzio è similissimo a quello di bario; si unisce all'acqua producendo lo idrato (SrH^2O^2) il quale è solubile nell' acqua, peraltro alcun poco meno della barite.

Similissime in tutto sono le reazioni che presentano le soluzioni stronzianiche con quelle baritiche. — Se non che, il solfato stronzianico essendo leggiermente solubile nell' acqua, e quello di bario non punto, questo fenomeno a paragone si vede, che in diluitissime soluzioni di un sale di bario, ed uno di stronzio, l'aggiunta di un poco d'acido solforico pur diluitissimo, determina nelle soluzioni batiche immantinente un intorbidamento, o un precipitato, mentre in quelle di stronzio, non apparisce di subito, e fa d'uopo agevolarne la manifestazione agitando forte il miscuglio. *(Vedi).*

2° - Stemprando un poco di polvere di solfato stronzianico nell'acqua, hassi una soluzione la quale determina un precipitato nelle soluzioni baritiche, e non punto in

quelle stronzianiche: Ciò è ben presagibile; ma vale questa reazione a differenziare le soluzioni baritiche diluitissime, dalle soluzioni stronzianiche.

3° - Le quali sono anco per questo diverse, cioè che il *Cromato giallo di potassa* precipita la barite in cromato insolubile dalle sue soluzioni saline, od acetiche; e non precipita minimamente i sali stronzianici.

4° - L' *Acido ossalico* precipita per converso i sali stronzianici, più agevolmente o decisamente che non i sali di bario.

5 - Il *Carbonato d' ammonio*, ed i *Carbonati alcalini* in genere precipitano le soluzioni stronzianiche, in carbonato, bianco, insolubile = ($SrCO^3$).

Similmente ai sali baritici, comportansi quelli di stronzio, per opera dei fosfati solubili, degli arseniati etc.

Il *Cloruro di stronzio* è solubile, e l'*Azotato stronzianico* è insolubile nell' alcool.

6° - L' *Acido fluosilicico* precipita i sali baritici, non precipita quelli di stronzio.

7° - I composti stronzianici scaldati nella parte interna della fiamma al cannello, ne coloriscono splendidamente in rosso le parti esterne — Una soluzione alcoolica (per es: di cloruro stronzianico) arde con fiamma di color cremisi; nè osta alla manifestazione del fenomeno che è patentissimo sempre, comecchè transitorio, la presenza ancorchè ragguardevole di un sale di bario.

Lo studioso vegga il colore della fiamma stronzianica a traverso di un vetro azzurro — la fiamma dello stronzio manifesta tutte le gradazioni del rosso, dal roseo al purpureo; diversamente dai sali di calcio che in simile cimento danno un colore grigio verdastro.

8° - Dato un miscuglio di solfato stronzianico, e di solfato baritico, similissimi tanto, puossi dimostrare la presenza della stronziana non altrimenti, che decomponendo il sale misto mediante la fusione col carbonato di soda in un crogiuolo di platino. - I solfati insolubili, e inattaccabili dagli acidi convertonsi in carbonati, che l'acido cloroidrico agevolmente discioglie. — Ora, se tal soluzione

si evapori a secchezza, ed il misto residuo si tratti con alcool assoluto, discioglierassi il cloruro stronzianico, e l'alcool in conseguenza arderà con fiamma cremisina splendida, caratteristica.

Determinazioni quantitative

Esercizi

Puossi determinare per peso la stronziana, convertendola

a - in Solfato. . . . } stronzianici
b - in Carbonato. . . }

Sono applicabili a questi modi di precipitazione, o di valutazione i modi che già indicammo parlando della barite; se non che per la stronziana è molto preferibile la sua conversione in carbonato, inquantochè:

Il *Carbonato di stronzio* è insolubilissimo;
Il *Solfato stronzianico* è alcun poco solubile.

Infatti; non puossi far conto di ottenere precipitata completamente la stronziana da un liquido, mediante l'acido solforico, o un solfato solubile, se non che aggiungendo al misto, dell'alcool, quando questo non provochi altre precipitazioni.

Del resto, ostano alla precipitazione completa della stronziana in solfato (come anco della barite) i citrati, l'acido metafosforico etc. etc.

Siffatta concomitanza puossi torre del tutto per opera dell'acido solforico col quale si solfatizzi la stronziana; l'acido citrico, o simili, l'acido metafosforico etc: distraggonsi quindi per soluzione con l'acqua, e con l'alcool.

A — Stronziana come Solfato

Esercizio

La soluzione stronzianica non sia troppo diluita, nè contenga in troppo grande eccesso, acido cloroidrico, o azotico — Aggiungerassi ad essa dell'acido solforico diluito e in eccesso, quindi dell'alcool tanto che eguagli al-

meno il volume primitivo della soluzione stronzianica, e lascierassi per 12 ore il misto già bene agitato, a se stesso. — Si filtra quindi, si lava bene il precipitato con alcool diluitissimo, si asciuga, si calcina, e si pesa.

Il Solfato di stronziana è fusibile a molto alta temperatura, senza alterarsi — Il carbone, ed i gas riduttori a caldo convertonlo in solfuro stronzianico. I carbonati neutri, ed i bicarbonati di potassa, di soda, o d'ammoniaca in soluzione decompongono anco a freddo e completamente il solfato stronzianico, convertendolo in carbonato.

Composizione	*Stronziana* . .	103,5 —	56,40	100
	Acido solforico.	80,0 —	43,60	

Quanto alla sua solubilità, per gli effetti analitici, giova notare, che 1 parte di solfato si scioglie:

In Acqua fredda.	P:	6895
In Acqua bollente	»	9638
In Acqua di 50 per 100 d' acid: Ch H .	»	12000
In Acido cloroidrico freddo	»	474

Ancora l'acido acetico alcun poco ne scioglie, ed altresì la soluzione del cloruro di sodio.

Stronziana in Carbonato

Procederassi come indicammo già per la precipitazione del carbonato baritico *(Vedi)*. Siffatto modo di valutazione dello stronziana è preferibile a quello della sua precipitazione in solfato, a cagione della sua solubilità.

La presenza dei sali ammonici influisce assai meno sulla esattezza dei resultati, a paragone di quelli che si hanno col carbonato baritico.

Composizione	*Stronziana.* . .	P: 51,75 —	70,17	100
	Acido carbonico .	» 22,00 —	29,83	

1 P: *di Carbonato si scioglie;* — P: 18045 *d'acqua fredda.*

L'acqua carica d'acido carbonico ne scioglie molto sensibilmente convertendolo in bicarbonato.

L'ammoniaca lo precipita assai completamente dalle sue soluzioni nel cloruro, e nello azotato d'ammonio —

all'aria, ed anco a forte temperatura *(non fortissima)* è inalterabile. — Un eccessivo riscaldamento può fonderlo, ed anco in parte scomporlo.

Separazione della Stronziana dalla Barite

Esercizio

Un metodo di separazione dei sopraccitati ossidi si fonda sopra la solubilità del cloruro di stronzio nell'alcool assoluto, e la insolubilità del cloruro di bario nello stesso veicolo. Tale procedimento è semplicemente approssimativo, e quando si voglia praticare fa d'uopo ridurre il composto barito-stronzianico in un misto di cloruro. *(V: in appresso).*

Il reagente che meglio convenga alla completa separazione di queste due basi è l'*Acido idrofluosilicico,* il quale precipita completamente la barite nei liquidi aciduli, mentre il fluosilicato di stronziana resta del tutto disciolto. — Ridurrassi il composto da analizzare in una soluzione di cloruri o di acetati, e vi si aggiungerà l'acido fluosilicico in lieve eccesso. Il fluosilicato di barite si separa non completamente tutto di subito, in cristallini microscopici, e quindi conviene lasciare il misto per qualche poco a se stesso. — E poichè il fluosilicato di barite non può dirsi assolutamente insolubile nell'acqua, così conviene ridurre alcun poco alcoolica la soluzione. — Il fluosilicato verrà poi raccolto sopra di un filtro anticipatamente pesato, ed ivi laverassi con acqua alcoolica, e poi si asciugherà a + 100 gradi. Dal peso del fluosilicato di barite ben si deduce la quantità di questa base; *(Vedi preced:)* e quindi si aggiunge alcun poco d'acido solforico al liquido contenente la stronziana, e si evapora il misto a secchezza, pur calcinando con precauzione il residuo, per dedur poi dal peso del solfato ottenuto, quello della stronziana.

Le condizioni per la buona riuscita di questo metodo, sono:

1° - Che se i liquidi sieno diluitissimi, si riscaldi il misto dopo l'aggiunta dell'acido fluosilicico; aggiungerassi l'alcool dopo il riscaldamento;

2° - Che l'acido fluosilicico sia di recente preparazione.

Ancora un procedimento d'esito molto approssimativo è quello di precipitare la barite dalla soluzione mista e diluitissima dei sali neutri, mediante il *Cromato giallo di potassio* ben puro di solfato. Il cromato di barite si separa assai facilmente e puossi dopo i lavarli calcinare, e dal peso dedurre quello della barite. — P: 100 di cromato, equivalgono a parti 59,88 di barite. — La stronziana si precipita quindi allo stato di carbonato o di ossalato.

Se le proposte basi fossero allo stato di solfato, e quindi il composto non si prestasse direttamente alla riduzione in acetato o cloruro, farebbe d'uopo trasformarlo in un misto di carbonati, trattandolo alla temperatura ordinaria con una soluzione di carbonato di soda, e pure agitando spesso, lasciare il miscuglio in reazione per qualche tempo a bassa temperatnra, e cioè a meno di 20 gradi. — Con queste precauzioni il solfato di barite può rimanere inalterato del tutto, e la sola stronziana venir trasformata in carbonato. — Si getta la parte insolubile sopra di un filtro, si lava con una soluzione diluita di carbonato di potassa, e quindi con dell'acqua pura, ma sempre a freddo. Questo precipitato è un misto di solfato di barite, e di carbonato di stronziana — pertanto, se trattisi con acido cloroidrico avrassi in quello la stronziana in cloruro, ed il residuo rappresenterà la barite come solfato.

Più rapidamente assai si giunge al medesimo intento, facendo bollire il misto dei solfati con del carbonato di potassa contenente alcun poco di solfato potassico. Si filtra dopo una ebollizione reiterata, si lava la parte insolubile fintantochè il liquido che passa più non dia segni d'acido solforico, e così abbiamo pur sempre il solo solfato di stronziana ridotto in carbonato, mentre il solfato baritico resta inalterato del tutto.

Quanto alla totale trasformazione dei solfati misti di stronzio e di bario in carbonati, ricordiamo che basta la loro fusione con del carbonato di soda in un crogiuolo di platino, perchè lo effetto si compia. — L'acido cloroidrico col quale si tratta il residuo converte entrambi i metalli in cloruri.

RADICALE CALCIO E DERIVATI

CALCIO — **Simbolo** Ca — **Peso atomico — 40**

Radicale della calce — metallo bianco come l'argento, inflammabile all'aria per lieve calore, decomponente l'acqua all'istante, e gli acidi con svolgimento di idrogeno.

I composti del calcio costituiscono una estesa quantità della crosta del globo, e basta ricordare le immense e svariatissime formazioni del carbonato di calcio; — quelle del gesso, dello alabastro, i silicati calcarei, i fosfati etc.

Principali composti di questo metallo sono i seguenti:

L'Ossido anidro — Calce. . .	$= Ca\ O$
Lo Idrato di calcio	$= Ca, 2\ HO$
I Sali aloidi	$= Ca\ Cl^2 — Ca\ Br^2$
Il Carbonato (marmo). . . .	$= Ca\ CO^3$
Il Solfato di calce	$= Ca\ SO^4$
Il Fosfato di calce.	$= Ca^3\ 2PhO^4$

Dell'ossido di calcio, e del suo idrato dicemmo già precedentemente. (*V: pag.* 445). — Le soluzioni dei sali calcarei presentano coi reattivi i seguenti fenomeni.

Esperienze varie

L'*Acido solforico*, ed i *Solfati solubili* non determinano precipitazione alcuna, se le preaccennate soluzioni calcaree sieno diluitissime. — Nei liquidi bastantemente concentrati, tosto si precipita il solfato di calcio $= Ca\ SO^4$ bianco, voluminoso, affatto insolubile nell'alcool, perlochè basta aggiungerne una certa quantità alle soluzioni calciche, perchè la totalità della calce venga precipitata in solfato. — Questo è solubile in 500 p: d'acqua fredda, e più sensibilmente assai si discioglie negli acidi.

Date per esempio tre soluzioni che l'una sia di un sale baritico, l'altra di un sale stronzianico e la terza di un sale di calce, se vi si affonda una soluzione di solfato di calce, otterrassi un precipitato in quelle di stronzio e di bario, non punto in quelle di calcio.

L' Ossalato d' ammoniaca, ed in generale gli ossalati solubili, come anco talora l' acido ossalico determinano la completa precipitazione della calce in ossalato bianco (C^2O^4Ca) insolubile nell'acqua, nell' acido acetico, nell' acido ossalico, ma solubile negli acidi inorganici. — Pertanto fa d' uopo aggiungere alcun poco di ammoniaca alle soluzioni acide della calce, prima di adoperarvi l' acido ossalico o l' ossalato ammonico.

Il *Cromato di potassio*, ed il *Bicromato*, e l'*Acido fluosilicico* non precipitano i sali di calce.

La *Potassa* o la *Soda*, ed i *Carbonati alcalini* precipitano i sali calcici nella stessa maniera dei sali di bario e di stronzio.

Il *Fosfato di Sodio* nelle soluzioni dei sali di calcio determina la precipitazione del fosfato calcareo, vario di composizione, a seconda.

1° - Cloruro di calcio e Ammoniaca $(PhO)^2Ca^3O^6$

2° - Cloruro di calcio e Fosfato sodico $(PhO)^2Ca^2H^2O^6$

Il primo è il *Fosfato neutro*, che è base delle ossa.

Il secondo è il *Fosfato acido*, impropriamente detto fosfato neutro. — Finalmente, ottiensi per altra via, un fosfato biacido $(PhO)^2CaH^4O^6$) trattando con gli acidi, (*l'acido solforico*) il fosfato neutro (*le ossa istesse*).

Dei sali calcici più importanti sono solubili nell' alcool lo azotato, e il cloruro.

Al cannello i composti del calcio scaldati nella più interna parte della fiaccola, determinano il coloramento dei bordi esterni in giallo-rossigno. — Similmente arde con fiamma di tal colore la soluzione alcoolica del cloruro, o dello azotato calcareo; quindi la presenza della stronziana fa impedimento alla dimostrazione della calce in siffatta guisa. Peraltro, puossi distinguere il colore proprio dei sali calcarei, esaminando la fiamma di cui dicemmo a traverso di un vetro verde — Per tal guisa il colore è verde-canario, mentre quella della fiamma stronzianica è pallidamente giallo.

Valutazioni quantitative

Generalità

I composti della calce o sono naturalmente solubili nell'acqua, o negli acidi, o tali riduconsi per previa scomposizione che loro si faccia subire bollendoli con carbonati alcalini, decomponendoli con l'acido solforico concentrato etc. — Le forme chimiche sotto le quali si valuta la calce sono le seguenti, cioè:

a - Come Solfato. . . . . = $CaSO^4$ = 113
b - Come Carbonato. . . . = $CaCO^3$ = 100
c - Come Calce caustica . . = CaO = 56

1° - *Solfato* — Possono ridursi in solfato di calce valutabile direttamente, tutti i sali calcarei ad ăcido solubile nell'alcool (per es: i *Fosfati*, il *Cloruro*, i *Borati* etc:) purchè altre sostanze non sienvi che come il solfato di calce, non si disciolgano in quel veicolo — *(Vedi in appresso).*

Similmente riduconsi in solfato valutabile i sali di calce ad acidò volatile (*per es: l'acetato, il benzoato etc:*).

2° - *Carbonato* — Tutti i sali solubili di calce riduconsi in carbonato per effetto del carbonato ammonico. — Se non che, giova nella maggior parte dei casi precipitare la calce in ossalato, e questo (che è insolublissimo) lavare, e decomporre per calcinazione moderata.

Convertesi per tal guisa in carbonato residuale, ovvero in calce caustica, se l'azione del fuoco fu spinta quanto fa d'uopo.

Calce come Solfato

Nella soluzione del sale calcareo, supposto scevro di altre basi precipitabili in solfati insolubili, si affonde un lieve eccesso d'acido solforico puro, e quindi un volume d'alcool doppio di quello del liquido misto — Trascorse 12 ore circa si filtra, si lava il solfato con acqua alcoolizzata, si asciuga, e si calcina a rosso incipiente.

Il Solfato di calce si scioglie { *In p:* 430 *d'acqua fredda*
In p: 460 *d'acqua bollente*

Contribuiscono alla sua maggiore solubilità;

Gli acidi cloroidrico, e azotico ;
Il cloruro d' ammonio — il solfato ed il cloruro di sodio.
Può dirsi affatto insolubile nell' alcool a 90 per %, e più che mai nell' alcool assoluto. — Il carbone o le sostanze organiche ad alta temperatura riduconlo in solfuro di calcio. Le soluzioni dei carbonati neutri o dei bicarbonati alcalini, lo trasformano in carbonato.

Calce come Carbonato

Procederassi esattamente come fu detto per la precipitazione della barite in carbonato — Il carbonato di calce non debbesi scaldare che a rosso incipiente, avvegnachè si scomponga più o meno, fino anco a ridursi in calce caustica.

L' acqua dei lavacri debbe esser ammoniacale. — Infatti

P: 1 di Carbonato si scioglie in { P: 10601 *d'acqua fredda* ; » 8834 *d'acqua bollente* ; » 65000 *d'acqua ammon.* }

Aumentano la solubilità del carbonato calcareo, il cloruro e l' azotato d'ammonio, come altresì i sali neutri di potassio o di sodio. — Fanno impedimento alla sua precipitazione più o meno completa i metafosfati alcalini, ed i citrati.

Composizione { *Calce* . . = 56,00 ; *Acido carb:* = 44,00 } Molec: = 100

Il carbonato di calce si decompone per l' azione del riscaldamento più o meno completamente.

Non puossi far conto di ridurlo in ossido, o calce caustica, se non che calcinandone tutt' al più $^1/_2$ grammo in crogiuolo di platino aperto ed a forte fiamma di gas. Misto ad un poco di carbone e calcinato, facilmente riducesi in ossido calcico. (*Vedi in appresso*).

Calce in Ossalato

Egli è sotto questa forma che più comunemente si precipita la calce dalle sue soluzioni, per separarla dagli ossidi alcalini, e dalla magnesia. Se la calce esistesse

nella soluzione acida in stato di sale che neutralizzandosi l'acido, si riprecipitasse come insolubile (*per es: il Fosfato*) in tal caso converrebbe ricorrere alla precipitazione mediante l'acido solforico, e l'alcool come fu detto. (*Vedi solfato*) — ovvero, in ogni caso si neutralizza con un poco d'ammoniaca la soluzione acida fino al punto che incominci a formarsi un precipitato, e questo novellamente si scioglie con qualche goccia d'acido cloroidrico, poi vi si aggiunge un'eccesso d'ossalato ammonico e quindi dello acetato di sodio; — il resto come diremo.

Nelle soluzioni acide della calce non offerenti tal condizione, si aggiunge un lieve eccesso d'ammoniaca pura, e quindi una soluzione limpida di ossalato d'ammoniaca, ovvero d'acido ossalico fintantochè nel liquido pur sempre ammoniacale ed alquanto schiarito, più non si formi precipitato per l'aggiunta di una nuova quantità di ossalato. — Il liquido manterrassi ammoniacale. — Operando la precipitazione a liquido bollente, l'ossalato calcareo si separa granuloso e grave, per modo che il liquido rapidamente diventa limpido. — Il misto dovrassi lasciare per alquante ore a se stesso in un ambiente caldo, affinchè la separazione dell'ossalato perfettamente si compia; — dopo di che potrassi filtrare e si laverà l'ossalato con acqua calda che punto ne scioglie, e quindi si asciugherà; per calcinarlo gradatamente in appresso dentro un crogiuolo di platino. Svolgesi per questa scomposizione il gas ossido di carbonio, il quale arde con fiamma azzurra nella cavità del crogiuolo.

Il carbonato residuale spesso è grigiognolo per un poco di carbone interposto, ma questo colore disperdesi, per forte calcinazione a contatto dell'aria. — Ora, due cose debbonsi avere in riguardo, e cioè, che l'acqua di costituzione dell'ossalato totalmente sia eliminata; — e che per calcinazione molto sostenuta, parte del carbonato residuale, non siasi ridotta in calce caustica. — Infatti ordinariamente il carbonato residuale arrossa alcun poco la carta di curcuma inumidita. — La forte calcinazione elimina l'acqua del tutto; — e quanto alla preaccennata parziale scomposizione, puossene eliminare la importanza

del tutto, irrorando a freddo il carbonato di calce con un poco di soluzione di carbonato ammonico, dopo di che asciugherassi la massa preferibilmente a bagno-maria, e dopo un lieve maggiore riscaldamento si peserà il carbonato. — Reiterando questa operazione due volte fintantochè si giunga ad un peso costante del carbonato, potremo considerare come esatto il resultato analitico.

Il filtro in cui venne raccolto l'ossalato si brucia dopo la quasi completa separazione del sale calcareo, e la cenere si unisce all'ossalato raccolto dentro il crogiuolo di platino.

Havvi chi si contenta di dedurre la calce dallo stesso ossalato asciutto a + 100 gradi e pesato. — Tal metodo vuol molta cura nella condotta, ed il resultato eccede il vero di circa $^1/_2$ per $^0/_0$ — Volendo attenersi a questo modo di valutazione, dovrassi raccogliere il precipitato sopra un filtro pesato, ed asciugar tutto come dicemmo a + 100 gradi.

P: 100 *d'Ossalato equivalgono a* P: 38,36 *di Calce* (Ca O)

L'ossalato calcareo contiene 12,32 per $^0/_0$ d'acqua che perde a + 205 — Se si riscalda a temperatura grado a grado crescente puossi ottenerne del carbonato bianco; ma per un riscaldamento subitaneo, il residuo è sempre cinereo, comunque fosse purissimo l'ossalato. Nè l'acqua fredda, nè l'acqua bollente ne sciolgono sensibili quantità; e neppure provocano la sua solubilità i cloruri di potassio, di sodio, d'ammonio, di bario, di calcio, o di stronzio, quando anco sien calde le loro dissoluzioni. — Ben ricordiamo che gli acidi lo disciolgono, ed altresì alcun poco l'acido ossalico,

Dall' ossalato di calce perfettamente lavato, e non importa se asciutto, puossi dedurre la calce per analisi volumetrica, cioè mediante il permanganato potassico secondo i modi che già esponemmo di questa analisi. *(Vedi a pag: 589 e seg.).*

Separazione della Calce

Dalla Stronziana — Dalla Barite, e dagli Ossidi alcalini

1° - Dalla Stronziana

Il metodo migliore della separazione di queste due basi, si fonda sopra la solubilità dello azotato di calce nell'alcool, essendo quello di stronziana insolubile in tal veicolo. Laonde precipiteransi le due basi in carbonato misto dalle loro soluzioni, ed il precipitato accuratamente lavato, e distemprato nell'acqua, decomporrassi con acido azotico fino a soluzione completa. — La quale verrà evaporata bene a secchezza a bagno-maria, e riporrassi in vaso che possa chiudersi ermeticamente. — Freddati in questo gli azotati misti, si tratteranno con un doppio volume d'alcool anidro, e si chiuderà il vaso novellamente, pure agitando bene il miscuglio — Debbesi evitare con cura che il liquido si riscaldi — Quando lo azotato di stronziana si è completamente separato per la sua insolubilità, si raccoglie tutto sopra di un filtro pesato, e si lava con dell'alcool anidro, coprendo con una lastra di vetro lo imbuto per impedire che l'alcool si diluisca assorbendo l'acqua dall'atmosfera. Poi si dissecca il filtro poco oltre la temperatura di 100 gradi, e dal definitivo peso dello azotato di stronziana deducesi quello di questa base. — (Parti 100 = P: 48,87 di stronziana). Per maggiore esattezza puossi trattare con acido solforico lo azotato stronzianico, e valutare lo stronzio come solfato.

Il liquido alcoolico da cui separammo lo azotato stronzianico, fornisce la calce mediante l' ossalato d' ammoniaca; — ma fa d' uopo previamente diluirlo con l'acqua, e fàrlo bollire così chè l'alcool totalmente si dissipi. — L'ossalato calcareo tratterassi finalmente come fu detto.

Ovvero, potrebbesi alla soluzione alcoolica dello azotato di calce, aggiungere alcun poco d'acido solforico, evaporare quindi a secchezza, e calcinare il residuo, che allo stato di solfato rappresenta la calce.

Puossi invece dell'alcool anidro, adoperare come solvente dello azotato di calce, un liquido misto a volumi eguali d'alcool anidro e d'etere.

Infatti:

1 P: *di Azot: stronz: si scioglie in* P: 8500 *d'alcool anidro*

1 P: *di Azot: stronz: si scioglie in* P: 60000 *d'alcool e d'etere.*

L'uso di quest' ultimo liquido conduce adunque a più esatti resultamenti.

Un' altro procedimento di separazione della calce dalla stronziana, si fonda sopra la solubilità del solfato di calce nel solfato d'ammoniaca, nel quale per converso il solfato di stronziana è perfettamente insolubile. — Pertanto, dato un liquido contenente ambe le basi, vi si versa una soluzione di 1 P: di solfato d'amm: in 4 P: d'acqua, adoperandone tal quantità che sia circa 50 volte maggiore del peso del misto che debbesi analizzare; — e fassi bollire per qualche tempo rinnovando l' acqua che si evapora, ed aggiungendo altresi di tratto in tratto alcun poco di ammoniaca, in compenso di quella che si disperde per la incipiente scomposizione del solfato ammonico. Si filtra e si lava la polvere indisciolta che è di solfato stronzianico, con del solfato d'ammoniaca, durando tanto i lavacri che l'acqua che passa più non dia segni di torbidezza con l'ossalato ammonico. — Il solfato di stronziana poi si calcina, e si pesa; — e quanto alla calce che esiste nel liquido, precipiterassi con l'ossalato d' ammonio, e l'ossalato calcareo ottenuto si ridurrà in carbonato, come accennammo.

Similmente puossi per questo modo separare il solfato di calce da quello di stronziana, essendo il misto allo stato solido — La polvere finissima di tal misto trattasi con 200 p: di una soluzione concentrata di solfato d'ammoniaca, (50 di sale) e fassi bollire procendendo del resto come di sopra fu detto.

Calce e Barite

Esercizio analitico

Possono darsi i seguenti casi, cioè:

1° - Il composto è un misto dei due solfati (insolubile);

2° - Il composto è una soluzione mista d'ambe le basi etc:

In ogni modo il procedimento analitico si fonda sopra la facile riduzione del solfato di calce in carbonato cal-

careo; e per converso sopra la irriducibilità del solfato baritico in carbonato.

Dato pertanto un misto naturale od artificiale di solfato di barite e di solfato di calce, farassi bollire con una soluzione di carbonato di potassa (non di soda), contenente alcun poco di solfato potassico, e quindi essendosi la parte insolubile ben raccolta insieme, si decanta il liquido, si filtra, si lava, etc. etc.

Puossi anche a freddo operare questa trasformazione, durando il contatto per circa 12 ore, pure agitando di tempo in tempo il miscuglio. Abbiamo allora nella parte insolubile il solfato di calce trasformato in carbonato; ed il solfato baritico inalterato. Ora, se tal precipitato si tratti (dopo i lavacri) con dell' acido cloroidrico diluitissimo, avrassi in quello la calce come cloruro, precipitabile nei soliti modi cioè con l'ammoniaca e l'acido ossalico; ed il residuo indisciolto rappresenta la barite che si valuta in solfato direttamente.

Nel secondo caso supposto cioè che le due basi sieno disciolte, aggiungerassi al liquido che le contiene una soluzione mista di carbonato e di solfato di potassa, e farassi bollire. Si ottiene così precipitato un misto di solfato di barite, e di carbonato di calce, che debbesi perfettamente lavare, e quindi trattare con l' acido cloroidrico diluito appunto come dicemmo.

Se le due basi fossero in condizione di *Fosfati insolubili*, questi disciogliérebbersi nell' acido cloroidrico, ed alla soluzione converrebbe aggiungere dell' acido solforico, e successivamente dell' alcool, per modo che entrambe le basi fossero precipitate in solfati. — Sovra essi procederebbesi quindi con la soluzione del carbonato alcalino conforme fu detto.

Calce — Stronziana e Barite

Esercizio quantitativo

Precipiterassi la soluzione proposta di queste basi, mediante una soluzione mista di carbonato e di solfato potassico, ed il misto farassi bollire. Come dicemmo già precedentemente, il solfato di barite che preesisteva, o

che si forma nel caso nostro, resta immutato, mentre i solfati di stronziana e di calce trovansi allo stato di carbonati. Pertanto, lavató accuratamente il misto polverulento di questi sali, fintantochè l'acqua dei lavacri più non dia segno di contenere acido solforico (o solfati) tratterassi con dell'acido nitrico diluito il quale scioglie ambe le basi calce e stronziana, e lascia insoluto e valutabile il solfato baritico. La soluzione degli azotati evaporata a secchezza, verrà trattata con un misto d'alcool e d'etere come precedentemente esponemmo.

Quando la materia da analizzare constasse dei tre solfati proposti allo stato solido, la polvere sottilissima si tratterebbe a freddo, o a caldo con una soluzione di carbonato di potassa, o di carbonato d'ammoniaca, che a freddo bastano soli; ed operando a caldo dovrebbesi aggiungervi alcun poco di solfato potassico. Lo effetto della trasformazione procede come dicemmo, cioè la barite si residua in solfato insolubile, mentre la stronziana e la calce convertonsi in carbonati.

Calce — Potassa — Soda

La separazione della calce dalla potassa, dalla soda, etc: non presenta alcuna difficoltà, potendosi effettuare nella soluzione mista mediante l'ossalato d'ammoniaca. Separato per filtrazione l'ossalato di calce, si evapora il liquido e si calcina la massa residuale dentro un crogiuolo di platino anticipatamente pesato — Il residuo consta per esempio dei cloruri di potassio o di sodio; intorno a che vedi in appresso.

Se la soluzione proposta della calce e degli alcali contenesse altresì della barite o della stronziana, converrebbe precipitare affatto le basi alcalino-terrose allo stato di carbonati, per mezzo del carbonato ammonico-ammoniacale — Distratti per filtrazione i carbonati terrosi, avrebbersi gli alcali residuali, evaporando il liquido a secchezza e calcinando il residuo.

MAGNESIO E — MAGNESIFERI

MAGNESIO. — **Simbolo Mg — Peso atomico 24 — Diatomico.**

Metallo bianco come l'argento — Pesante specif: 1,743; distillabile come lo zinco, accensibile, e ardente con splendidissima luce, e fumusa. — Inalterabile all' aria asciutta; — ossidabile superficialmente nell'aria umida— Solubile con decomposizione dell' acqua o con evoluzione d' idrogeno, negli acidi, nelle soluzioni saline etc:

Suoi principali composti sono:

L' Ossido.	$= Mg\,O$
L' Idrato.	$= Mg\,\{O^2H^2$
Il Cloruro	$= Mg\,Cl^2$
Il Fosfato (1). . .	$= Mg\,Az\,H^4\,Ph\,O^4$
Il Solfato	$= Mg\,SO^4 + 7(H^2O)$
Il Carbonato . . .	$= Mg\,CO^3$
Il Carbonato . . .	$= 3\,Mg\,CO^3, Mg\,H^2O^2$ (2)
Il Pirofosfato . . .	$= Mg^2Ph\,O^7$

(Vedi pei composti naturali più importanti in appresso).

L' *Ossido* è la magnesia caustica delle officine; polvere bianca leggierissima, di sapore terreo, inodora, infusibile, insolubile o quasi (1 in 100000). — Spruzzata d'acqua l'assorbe, e si solidifica costituendo un idrato che la natura offre cristallizzato. — Assorbe dall' aria acqua ed acido carbonico, onde fa poi effervescenza con gli acidi.

L' *Idrato* $= Mg\,H\,O^2$ si ottiene per precipitazione dai sali magnesiaci, ed è leggiermente solubile nell' acqua assai più nelle soluzioni dei sali ammonici, rapidamente negli acidi.

Sali Magnesici e Reagenti — Esercizi qualitativi

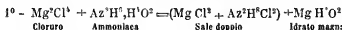
Le soluzioni magnesiche non sono precipitate:

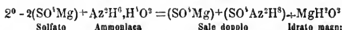
1° - **Dall' Acido solforico — (Barite — Stronziana — Calce sì)**
2° - **Dall' Acido fluosilicico — (Barite sola è precipitata)**
3° - **Dall' Acido ossalico — (Stronziana e Calce sì)**

(1) Con acqua $= Mg\,(NH^4)\,Ph\,O^4 + 6\,H^2O)$ Molec: = 245
(2) Con acqua $= 3(Mg\,CO^3, Mg\,H^2O^2 + 4(H^2O)$ Molec: = 382

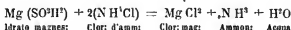
La *Potassa*, la *Soda*, l' *Acqua di barite*, l' *Acqua di calce* precipitano dalle soluzioni magnesiche, lo idrato di cui dicemmo $= (Mg\,H^2O^2)$; — insolubile nell' acqua, solubile nei sali ammoniacali, talmentechè a freddo può non ottenersi precipitato in presenza di essi.

L' *Ammoniaca*, se non sienvi sali ammonici nella soluzione, precipita la metà della contenuta magnesia, come idrato; l' altra metà rimane in soluzione come doppio sale di magnesio, e d'ammonio, cui non vale a scomporre un eccesso comecchè notabile d'ammoniaca. — Per es:



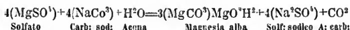


Se le soluzioni sieno acide, ovvero se contengano sali ammonici *(cloruri etc.)* in tal caso l'ammoniaca non vi produce precipitato. — L' idrato che si formerebbe si scioglie infatti nei sali ammonici, mentre si svolge dell' ammoniaca.



Il *Bicarbonato di sodio* ed il *Carbonato ammonico* non precipitano i sali magnesiaci almeno a freddo.

Il *Carbonato potassico*, o il *Carbonato sodico* precipitano dalle soluzioni saline magnesiche il carbonato bianco, basico, solubile nei sali ammoniacali.



Se stemprisi nell'acqua il carbonato magnesico siffattamente ottenuto, e vi si faccia passare una corrente di gas carbonico, tutto il carbonato o parte discioglierassi. — Scaldando la soluzione limpida che ottiensi per filtrazione se ne separa il carbonato magnesico normale con acqua di cristallizzazione $= Mg\,CO^3,(H^2O)^3$

Il carbonato magnesico sopracitato è disciolto ancora dai sali ammonici, come avvertimmo; laonde, se aggiungasi del cloruro d'ammonio copiosamente al liquido in

cui esiste come insolubile il carbonato suddetto, esso discioglierassi. — Questa reazione ha molta importanza analitica, avvegnachè si possa in virtù di essa, precipitare da una soluzione mista, la barite, la stronziana, o la calce, mediante un carbonato alcalino, mentre la magnesia permane disciolta, se, come dicemmo la soluzione contenga già in copia del cloruro d'ammonio *(Vedi)*.

Il *Fosfato di sodio* non precipita sensibilmente le soluzioni magnesiche diluitissime, e fredde — precipita dalle soluzioni concentrate, il *Fosfato* (Mg H Ph O^4). — Se la soluzione contenga dell'ammoniaca, o se questa si aggiunga al reagente suddetto, tutta la magnesia precipiterassi in doppio *Fosfato d'ammonio e Magnesio*. — Similmente precipiterassi in *Arseniato doppio*, adoperando allo effetto, lo Arseniato ammonico-ammoniacale.


1° - Fosfato doppio d'amm: e magn: $= Mg'' Az H^4 Ph O^4 + 6(H^2O)$


2° - Arseniato doppio d'amm: e magn: $= Mg\ Az\ H^4 As\ O^4 + 6(H^2O)$

Di questi sali, il fosfato doppio è insolubile nell'acqua ammoniacale, e nei sali ammonici. — Pochissimo solubile nell'acqua stillata ($^1/_{15293}$). — Solubile negli acidi, anco nell'acido acetico.

Se la soluzione magnesiaca fosse estremamente diluita il precipitato non formerebbesi immantinente. — In ogni modo giova moltissimo a facilitare la sua formazione, agitar forte il liquido misto con una bacchetta. Sulle pareti del bicchiere in cui si fa la esperienza, più specialmente si vede formarsi il doppio fosfato in minutissimi cristallini, appunto dove con la bacchetta soffregasi il vetro.

NB. — I sali di bario, di stronzio, e di calcio sono similmente precipitati dai fosfati solubili, e dagli arseniati; nonchè in generale da tutti i reagenti precipitanti i sali magnesici; talmente che non havvi una specifica reazione valevole a dimostrare la magnesia nella concomitanza degli ossidi sopracitati — Laonde fa d'uopo sempre eliminarli precipitandoli come carbonati in soluzioni ricche di cloruro d'ammonio — La magnesia sola non è precipitata in tali condizioni del liquido; e quindi separati i carbonati per filtrazione, nel liquido limpido il fosfato di

sodio ammoniacale diventa prezioso e specifico reagente, non solo per dimostrarne ma per precipitarne la magnesia completamente.

Al Cannello i composti magnesiaci non presentano reazioni caratteristiche — Scaldati sul carbone, cimentati con lo azotato cobaltico, e di bel nuovo fortemente affuocati, coloransi in rosso; ma fanno impedimento a queste manifestazioni la maggior parte degli altri ossidi metallici.

Separazione e Valutazione della Magnesia

Generalità

La magnesia si valuta in peso nell'uno o nell'altro dei seguenti stati, secondo i casi e cioè:

1° – Come Solfato di magnesia . Mol: 120
2° – Come Ossido di magnesio . . » 80
3° – Come Pirofosfato di magnesia. » 222

A – Prestansi alla riduzione in solfato di magnesio tutti i sali ad acido volatile, (per esempio l'azotato, il cloruro, l'acetato) se per altro non siavi concomitanza di materie fisse. — Laonde possono così trattarsi tutti i composti magnesiaci solubili, e quelli insolubili, previamente scomposti mediante l'acido cloroidrico. — Alla dissoluzione comunque ottenuta del composto magnesico si aggiunge un lieve eccesso d'acido puro, e si evapora a secchezza in una capsula di platino già pesata, e si scalda cautamente fintantochè lo eccesso dell'acido solforico completamente sia eliminato. Manterrassi la capsula per qualche tempo a calor rosso incipiente, e dopo il raffreddamento subito si peserà.

Composizione	*Magnesio* . . P: 24	— Mg	P: 33,33
	Zolfo . . . » 32	— SO^4	» 66,67
	Ossigeno . . » 64		

Il solfato anidro così ottenuto attira il vapore acquoso dall'aria — Scaldato di soverchio perde alcun poco d'acido, tanto che puossi a grado a grado tutto scomporre scaldandone una piccola quantità alla fiamma del cannello a gas.

B - Come *Ossido di magnesio* puossi valutar questa terra nei suoi composti ad acido organico, ovvero ad acidi minerali volatili. — Per esempio, l'acetato, il benzoato e simili convertonsi per calcinazione diretta in ossido magnesico puro (se altro non siavi di fisso) — Come altresì si residuano in ossido magnesico il cloruro, lo azotato, il carbonato.

Dal cloruro magnesico, che è il composto che più di frequente occorre nei casi analitici, puossi più agevolmente ottenere l'ossido magnesico residuale, aggiungendo del biossido di mercurio alla sua soluzione concentrata, e posta dentro un crogiuolo di porcellana. L' ossido di mercurio polverulento, e stemprato nell' acqua aggiunto come fu detto, convertesi in cloruro mercurico volatilissimo, mentre la magnesia rimane come fissa. — Scaldasi pertanto a secchezza il miscuglio, e bene evitando di respirarne i vapori (pericolosissimi) si spinge il calore fintantochè il residuo sia bianco perfettamente. — In tale stato si pesa.

Composizione	*Magnesio* . . .	24 —	60,03	**Mol:** = 40
	Ossigeno . . .	16 —	39,97	

L' ossido di magnesio si scioglie in parti 55,368 d' acqua fredda, e nella stessa quantita d'acqua bollente — Ben lo disciolgono gli acidi, ed anco sebbene in minor grado, le soluzioni dei sali ammonici neutri. — A calor rosso vivo è inalterabile affatto, e solamente per una violenta temperatura mostra di subire un principio di fusione superficiale — Dall'aria attira l'acido carbonico, e la umidità; a ciò debbe aversi riguardo quando si pesa.

Magnesia come Pirofosfato = 222

Esercizio quantitativo

Ricordiamo le condizioni nelle quali puossi utilmente praticare questo metodo, che è quello più generalmente seguito. La soluzione acida del composto magnesiaco, od anche neutra, verrà commista con del cloruro d' ammonio, relativamente copioso. — Se la soluzione è acida assai, l' aggiunta dell' ammoniaca determina la forma-

zione del sale ammonico, necessario ad impedire la parziale precipitazione della magnesia per opera dell'ammoniaca, la quale debbesi in ogni caso aggiungere alla soluzione da cui vuolsi precipitare la magnesia.

Al liquido così preparato, e cioè tale che l'ammoniaca non vi determini punto un precipitato, aggiungerassi una soluzione di fosfato di soda, bene agitando il misto con una bacchetta di vetro, peraltro senza toccare punto le pareti del recipiente. Il doppio fosfato di ammonio e magnesio non si separa del tutto che dopo un qualche tempo, quindi fa d' uopo lasciare il liquido per alcune ore a se stesso alla temperatura ordinaria. — Dopo di che, decanterassi il liquido limpidissimo, ed il doppio sale raccolto sopra di un filtro, ivi si laverà con un miscuglio di 3 parti d' acqua ed 1 d' ammoniaca fintantochè il liquido che passa, non lasci traccie di residuo alcuno evaporato sopra una foglia di platino. — (*Vedi del resto quanto di più ne dicemmo a pag.* 720).

Il sale doppio calcinato e ridotto in pirofosfato rappresenta p: 36,04 per $^0/_0$ d' ossido di magnesio.

N. B. La precipitazione della magnesia allo stato di carbonato, per calcinar quindi questo prodotto, odiernamente non si pratica più come espediente analitico. — Possono ben separarsi in carbonati insolubili la barite, la stronziana e la calce dalla magnesia, pur mantenendo questa disciolta per opera del cloruro d'ammonio esistente in copia nel liquido; e ciò precedentemente notammo.

Separazione della Magnesia dagli altri Ossidi

Calce — e Magnesia

Esercizio quantitativo

La separazione di queste due basi è forse la più importante, e la più frequente che si presenti tra i corpi di questo gruppo; laonde non trascurerà lo studioso di applicarvisi in modo particolare. — Il procedimento analitico si fonda sopra i due fatti seguenti, cioè:

1° - L' ossalato d' ammoniaca non precipita la magnesia, in presenza di sali ammonici;

2° - La calce è per converso precipitata completamente in ossalato insolubile.

Data pertanto una soluzione assai diluita delle due basi sopraccitate (e vogliasi pure anco di potassa o di soda), vi si aggiungerà del cloruro di ammonio in tale quantità, che l'ammoniaca sopra versata più non produca precipitato, e quindi vi si verserà una soluzione di ossalato d'ammoniaca, quanta presumibilmente fa d'uopo a trasformare pur la magnesia in ossalato che rimane disciolto. — Ciò è necessario, inquantochè l'ossalato di calce che debbesi valutare, è alcun poco solubile nel cloruro di magnesio, ed è perciò che questo debbesi come dicemmo scomporre. — Lascerassi per circa 12 ore il liquido misto in riposo ed in ambiente caldo; — poi si decanterà la soluzione limpida, passandola per filtro e si laverà per decantazione il precipitato. — Ora, questo può anco verificarsi, cioè che l'ossalato di calce contenga commisto ancora un poco di ossalato magnesico, specialmente se la magnesia relativamente prevalga — In generale si trascura tale circostanza, e l'ossalato di calce (presunto puro) si lava completamente, quindi si asciuga, si calcina, e valutasi la calce in carbonato come già altrove esponemmo.

Ma rigorosamente operando, occorre novellamente disciogliere quell'ossalato nell'acido cloroidrico, aggiungervi quindi dell'acqua, dell'ammoniaca, ed un poco di ossalato ammonico — Con questa seconda operazione, la magnesia troverassi completamente nei liquidi riuniti — I quali dovrannosi acidulare con un poco d'acido cloroidrico, e poi evaporare alquanto, per renderli di bel nuovo ammoniacali e precipitabili mediante il fosfato di soda. (1)

Avvertenza — Se il liquido dal quale vuolsi precipitare la magnesia contenesse una troppo grande quantità di sali ammonici, converrebbe evaporarlo a secchezza, e scaldare il residuo a piccole porzioni in una capsula di platino, fintantochè i sali ammonici fossero dileguati del tutto. Il residuo tratterebbesi con l'acido cloroidrico,

(1) La evaporazione può farsi cadere soltanto sul liquido della seconda precipitazione.

l'ammoniaca, ed il fosfato di soda nel modo che già descrivemmo.

In presenza dell'*Acido fosforico*, la calce e la magnesia separerebbersi per modo non guari dissimile, cioè:

Il composto dovrebbesi sciogliere nell'acido cloroidrico *(poco)* e vi si aggiungerebbe dell'ammoniaca quanta fa d'uopo a produrre un copioso precipitato; il quale disciogliere bbesi nell'acido acetico, e dalla novella soluzione si precipiterebbe la calce mediante l'ossalato ammonico — Il liquido filtrato contiene la magnesia.

Se non che, è da osservare che alcun poco di ossalato di calce si scioglie nell'acido acetico libero; e per converso l'acido istesso non impedisce la precipitazione di alcun poco di ossalato magnesico — Tali quantità respettivamente si compensano nel peso dei prodotti ottenuti; ma se facesse d'uopo conseguire una rigorosa esattezza, dovrebbesi l'ossalato di calce disceverare dalla pochissima magnesia precipitata con esso; e dal fosfato magnesico separare la calce per via di nuove soluzioni e precipitazioni, conforme esponemmo.

Separazione della Magnesia

Dalla Barite — Calce — Stronziana — Potassa — Soda e dagli altri Metalli

Procedimento generale — Esercizio

La magnesia si separa dagli ossidi del 1° e del 2° Gruppo, cioè:

a Dal Gruppo	**Arsenico**	— **Antimonio**	— **Stagno etc.**
	Piombo	— **Mercurio**	— **Bismuto etc.**
b Dal Gruppo	**Nickel**	— **Cobalto**	— **Ferro**
	Mangan:	— **Zinco**	— **Alluminio etc:**

per la sua *non precipitabilità* per opera del solfido idrico, e del solfuro d'ammonio.

Come avvertimmo già, si separa la magnesia dalla *Barite*, dalla *Stronziana*, e dalla *Calce*, mediante il carbonato d'ammonio, in presenza del cloruro ammonico, ed in generale dei sali ammonici, copiosamente contenuti. Dalla *Barite*, o dalla *Stronziana* sole, mediante l'acido

solforico; — Dalla *Calce*, mediante l'ossalato d'ammonio, nel modo che già descrivemmo.

Data pertanto, come per esercizio analitico, una soluzione contenente in cloruri, bario, sodio, calcio, potassio, stronzio, e magnesio, aggiungerassi ad essa del cloruro d'ammonio copiosamente, e quindi una soluzione di carbonato ammonico — Per esso precipiteransi del tutto:

a - *La barite, la stronziana, la calce in carbonati.* — Questo misto si analizza nei modi che già vennero minutamente descritti;

b - Il liquido filtrato contenente la magnesia, ed i metalli alcalini, debbesi evaporare a secchezza e riscaldare cautamente a rosso il residuo, tanto che i sali ammonici sieno dissipati del tutto — Quanto rimane discioglierassi nell'acqua, e senza filtrare vi si aggiungerà dell'acqua limpidissima di barite, e scalderassi — La magnesia è per tal modo completamente precipitata come ossido valutabile direttamente — o in quanto occorra, puossi trattare con acido solforico, e valutare in solfato libero da qualsivoglia promiscuanza di bario;

c - La soluzione che per tal modo diè la magnesia, contiene tutti i metalli alcalini, potassio, sodio, ec: più la barite che adoperammo in eccesso — Questa distoglierassi mediante il carbonato ammonico e l'ammoniaca, ed il liquido quindi accuratamente filtrato, dovrassi evaporare a secchezza, pur calcinando il residuo tanto da espellerne ogni traccia di sali ammonici;

d - Rimangono i *Cloruri di Potassio* — *e di Sodio* da analizzarsi nei modi che descriveremo in appresso.

Alcalimetria volumetrica delle basi terrose

Data una soluzione contenente l'una o l'altra delle proposte basi terrose, barite, calce, stronziana, o magnesia, precipitabili in carbonati mediante il carbonato di potassa, o di soda, puossi valutare l'una o l'altra delle proposte basi nel suo carbonato ottenuto, lavandolo perfettamente per decantazione, e trattandolo poi con un volume determinato d'acido normale o solforico, o cloroidrico, o azotico — Laonde:

1° - *O si opera su tutto il precipitato ottenuto, lavato etc:*
2° - *O si opera sopra un peso del carbonato asciutto.*

In ogni modo debbonsi avere a disposizione:

a - La Soluzione acida normale, o solforica, o azotica;
b - La Soluzione di soda normale, come verificatrice.

Trattandosi di valutare la magnesia dal suo carbonato, o dall'ossido sia più o meno idrato, farebbesi uso dell'acido solforico normale *(Vedi)* — Per le altre basi torna più acconcio l'uso dell'acido azotico, il quale (come debbe essere) si prepara diluendone se occorre di quello puro tanto che abbia la densità di 1,04 — L'acido azotico, e la soluzione normale di soda debbonsi equivalere volumetricamente, cioè debbonsi neutralizzare del tutto a volumi eguali commisti — Pertanto, misurati per es: 20 centim: cub: di cosiffatto acido, e reso il liquido rosso mediante l'aggiunta di un poco di tintura di laccamuffa, vi si versano con un beccuccio graduato 20 centim: di soluzione normale di soda — Il colore della tintura dovrebbe vedersi appena appena ripristinato; e se ciò non fosse, e dovessimo per lo contrario aggiungere 5, o 6 centim: ancora della soluzione di soda, converrebbe diluire l'acido a proporzione di altrettanti cent: cub: d'acqua, portandone 20 cent: cub: a 26, o 25, così che volume per volume l'acido, o la soda come dicemmo si equivalessero.

Dopo di ciò si pesa una quantità del carbonato terroso, o dell'ossido istesso più o meno misto di carbonato e di umidità, si stempra nell'acqua, e vi si affonde con un beccuccio quanto fa d'uopo dell'acido normale per operarne la soluzione, e che il liquido misto divenga rossigno per l'aggiunta di un poco di tintura di laccamuffa. — A tal punto ricondurrassi il colore della soluzione mista, a quello normale della laccamuffa, mediante l'aggiunta di goccia su goccia della soluzione normale di soda — La quantità di cent: cub: di tal soluzione, rappresenta esattamente la quantità di c: cub: dell'acido adoperato in eccesso — Pertanto, supponendo che avessimo adoprato a sciogliere il carbonato:

Acido normale . . . . cent: cub: 25 — *e quindi*
Soda normale . . . . cent: cub: 4 : (25 — 4 = 21)

Cent: cub: 21 d'acido rappresentano adunque per equivalenza l'ossido terroso esistente nel composto assoggettato all'analisi — e si potranno porre le proporzioni;

	Equivalenza	d'Ossidi		di Carbonati
Cent: cub: 1000 d' Ac: normale	Barite. .	P: 76,50	—	Carbonato 98,50
	Stronziana	» 51,75	—	Carbonato 73,75
	Calce . .	» 28.00	—	Carbonato 50,00
	Magnesia .	» 20,00	—	Carbonato 42,00

Il calcolo eviterassi, se prenderemo un peso dell'ossido o del carbonato che sia $^1/_{10}$ ovvero $^1/_{20}$ del peso in grammi dello equivalente, o dell'atomo — Il numero dei centim: cub: dell'acido esprime allora direttamente il quanto per 100 della materia esaminata v'esiste dell'ossido, o del carbonato *(V: a Pag: 569-538).*

GRUPPO IV

I Metalli alcalini

Potassio — Sodio — Ammonio

rari — Litio — Cesio — e Rubidio

Caratteri generali del Gruppo

a - Metalli più leggieri dell'acqua;

b - La decompongono energicamente alla temperatura ordinaria con repentino svolgimento di idrogeno;

c - La soluzione resultante è di un idrato alcalino (KOH) (Na OH) etc: caustico, arrossante la carta di curcuma etc:

d - I composti acidi di questi metalli, cioè il cloruro, il bromuro, il cianuro etc: sono solubili nell'acqua, come altresì lo sono i solfuri, ed in generale i lor sali tutti: *(Quei di Litina si sciolgono non così facilmente).*

In conseguenza delle sovraccennate proprietà, i sali di questi metalli

Non sono precipati { Nè come Ossidi puri:
Nè come Carbonati (1);
Nè come Fosfati — nè come Solfuri.

(1) Quel di litina in soluzioni concentrate.

Le soluzioni degli alcali puri, i lor carbonati, ed i loro solfuri eziandio, reagiscono alcalinamente sopra le carte di laccamuffa arrossata, e di curcuma.

RADICALE POTASSIO

POTASSIO — **Simbolo K — L'Atomo 39 — Monoatomico**

Solido, molle come la cera, splendente come argento: Offuscabilissimo all'aria — fusibile a + 58 — Volatile a rosso: — ardente con fiamma violetta sull'acqua, sull'alcool, sugli acidi.

Avvertenza — Il globulo di idrato che si forma in tali esperienze galleggia per qualche tempo senza disciogliersi; ma viene un momento che di repente sparisce, ed in quell'atto prorompe dal liquido con pericolo di chi l'osservi incautamente. — Nello interesse analitico, sono:

Principali composti

L'Ossido	$= K^2 O$	**L'Idrato**	$= K O H$
Il Cloruro	$= K Cl$	**Lo Joduro etc:**	$= K J$
Il Carbonato	$= K^2 CO^3$	**Il Bicarbonato**	$= K H CO^3$
Il Solfato	$= K^2 SO^4$	**Il Bitartrato**	$= K H C^4 H^4 O^6$
Il Permanganato	$= K Mn O^4$	**Il doppio Clor:**	$= Pt Cl^4 2KCl$

Oltre il *Solfato doppio d'allumina e di potassa, (Allume)* $= Al^2 3(SO^4) K^2 SO^4 + 24$ *Acq.* — A questo sale dassi origine in qualche operazione qualitativa.

L'ossido di potassio, e l'idrato sono deliquescenti — il prodotto *(Olio di tartaro)* assorbe l'acido carbonico dall'aria, e non per questo si solidifica — Nessun sale di potassio è decisamente volatile.

Sono fissi il solfato, il carbonato, il fosfato, l'arseniato, il borato — sono alcun poco volatili a molto forte calore e senza scomposizione, il cloruro, il bromuro, lo joduro di potassio — Gli altri sali scompongonsi.

Sali potassici e Reagenti

Esperienze varie

Le reazioni speciali caratteristiche del potassio, o de' suoi sali, desumonsi dal modo loro di comportarsi,

a - **Col Bicloruro di platino** ($Pt\ Cl^4$)

b - **Col Bitartrato sodico, o l'Acido tartarico** ($H^2\ C^4\ H^4\ O^6$)

c - **Col Solfato d'allumina** $Al^2\ 3(S\ O^4)$

d - **Al Cannello — (Fiamma azzurrastra).**

La soluzione potassica per lo esperimento col *Cloruro platinico* debbe preferibilmente essere di acetato, o cloruro, o d'idrato. — Lo idrato ridurrassi facilmente in cloruro per neutralizzazione con l'acido cloroidrico.

Il solfato potassico puossi per doppia scomposizione con lo acetato baritico ridurre in acetato — Filtrasi, si evapora a secchezza, e si calcina il residuo che si converte in carbonato di barite insolubile, ed in carbonato potassico solubilissimo; e questo convertesi poi in acetato.

Lo azotato di potassa *(nitro)* si riduce in cloruro agli effetti analitici, aggiungendo alla sua soluzione alcun poco d'acido cloroidrico — Il reagente platinico trova allora il potassio in cloruro, e non osta allo effetto della precipitazione, la presenza dell'acido azotico libero (o dei prodotti della sua decomposizione).

In generale, il composto su cui vuolsi agire col reagente platinico, debbe essere solubile nell'alcool — Questo veicolo non disciogliendo punto il doppio sale platino-potassico, rende molto più sensibile la manifestazione analitica.

E così dunque, versando una soluzione di cloruro di platino *(V: pag. 470)*. Nella soluzione di un sale potassico nelle condizioni sovraccennate, formerassi tosto un precipitato giallo, grave, cristallino (ottaedrico) = ($Pt\ Cl^4\ 2\ K\ Cl$) appena solubile nell'acqua, insolubile nell'alcool, e negli acidi.

Nelle soluzioni potassiche molto diluite può non formarsi il precipitato (lo scotimento della soluzione l'agevola); ed in tal caso fa d'uopo acidulare con H Cl il liquido, evaporarlo a secchezza dopo l'aggiunta del reagente, ed il

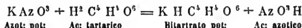
residuo trattar con acqua pochissima, o meglio con l'alcool che lascia il cloroplatinato indisciolto — Da ciò si vede come sia necessario che tal residuo consti di prodotti solubili bene nell'alcool, eccetto il cloroplatinato suddetto.

Avverta lo studioso, che i sali ammonici comportansi col cloruro di platino, appunto come i sali potassici. *(Vedi Ammonio).*

L'Acido tartarico nelle soluzioni alcaline, o neutre dei sali potassici, produce per doppia scomposizione, un precipitato di bitartrato potassico $= (K\,H\,C^4\,H^4\,O^6)$, bianco, cristallino, solubile in p: 180 d'acqua fredda; in p: 6 d'acqua bollente — Laonde, non saranno calde le soluzioni potassiche che voglionsi cimentare col reagente tartarico. L'aggiunta di un poco d'alcool rende più sensibile la precipitazione del tartarato potassico — Anco lo scuoter forte il liquido misto, assai giova.

Se la soluzione potassica che vuolsi esplorare fosse acida, converrebbe o eliminare questo acido per calcinazione del composto; o neutralizzarlo con lo idrato di soda.

In ogni modo, poichè il bitartrato potassico si forma per doppia scomposizione, e l'acido salificante della potassa è posto in libertà, questo acido può sciogliere alcun poco di cremore che vassi formando, e rendere meno sensibile la manifestazione — Giova pertanto preferire all'acido tartarico, l'uso del *Bitartrato di soda.*



$$K\,Az\,O^3 + H^2\,C^4\,H^4\,O^6 = K\,H\,C^4\,H^4\,O^6 + Az\,O^3\,H$$

Azot: pot: Ac: tartarico Bitartrato pot: Ac: azotico

Del resto, precipitano ancora le soluzioni potassiche;

Il *Solfato d'allumina* in concentrata soluzione: — formasi lo allume potassico in minuti ottaedri.

L'Acido fluosilicico in Fluosilicato bianco, gelatinoso;
L'Acido perclorico in Perclorato bianco, insolub: in alcool;
L'Acido carboazotico in Picrato giallastro, insolub: in alcool.

I composti potassici alla fiamma del *Cannello* presentano delle manifestazioni caratteristiche. Infatti coloriscono la fiamma in azzurro violetto. — Basta portare dentro la fiamma di un beccuccio di Bunsen, ovvero anco

presentare alla punta della fiamma di un cannello ad alcool, mediante un uncinetto di filo di platino, un poco di un sale potassico volatile ad alta temperatura, perchè il sale istesso vaporandosi anche in tenuissima quantità, comunichi alla fiamma che si parte da esso il sopraccennato colore. Tutti i sali potassici alcun poco volatili o decomponibili forniscono più o meno rapidamente questa manifestazione ; — e per esempio , il fosfato assai lentamente, il carbonato ed il solfato un poco più presto , ed il cloruro e lo azotato, relativamente volatili assai, danno rapidamente tal segno.

La presenza del sodio, e più che mai del litio fanno impedimento allo effetto, almeno osservando il fenomeno ad occhio nudo ; — ma se frappongasi tra l' occhio e la fiamma un pezzo di cristallo cupamente azzurro, il color giallo che è proprio del sodio verrà completamente assorbito, ed in gran parte arrestato eziandio il colore della litina, così che il colore caratteristico del potassio apparirà visibile in rosso violetto.

Quei composti del potassio che non si prestano a tale fenomeno per la difficilissima loro volatilità, come i silicati etc: debbono mescolarsi ad alcun poco di puro solfato di calce, nel qual modo formasi del solfato potassico che ben si adatta al fenomeno. — In generale giova umettare il sale proposto (che non sia azotato o cloruro o carbonato) con un poco di acido solforico, quindi eliminerassi scaldando il misto agli orli della fiamma lo eccedente acido, e si esporrà il frammentello di sale fuso alla fiamma di fusione del cannello.

In questo saggio al cannello fa d'uopo eliminare mediante una previa calcinazione le sostanze organiche per avventura combinate o commiste, inquantochè dando esse molto splendore alla fiamma possono indurre in errore.

Valutazione quantitativa della Potassa

Generalità

Il solfido idrico, il solfuro d' ammonio, ed il carbonato d'ammoniaca valgono a separare il potassio da tutti i metalli precedentemente descritti, i quali sono nelle circostanze opportune precipitabili o como solfuri, o come

carbonati. — Nessuno dei summentovati reagenti precipita la potassa come vedemmo.

Le forme chimiche sotto le quali giova per analisi valutare quest' ossido sono:

a - **Il Solfato neutro potassico;**

b - **Il Cloruro doppio di platino e di potassio;**

c - **Il Cloruro potassico** (K Ch)

Raramente occorre ridurlo e valutarlo in carbonato od in azotato.

Possono convertirsi in solfato potassico mediante l'aggiunta di un proporzionato eccesso di acido solforico, e la calcinazione, i sali di potassio ad acido volatile, come il cloruro, lo azotato ed etc. Riduconsi convenientemente in *Cloro-platino potassico* tutti quei sali ad acido non volatile ma pur solubile nell' alcool, per esempio l'acido fosforico, l'acido borico e simili. — Vedrassi in appresso come possa effettuarsi la conversione di simili sali in cloruri, per adattarli alla precipitazione mediante il cloruro di platino.

Potassa come Solfato

Esercizio analitico

Possono darsi in pratica questi due casi generali, cioè:

a - Il composto è una semplice soluzione di solfato potassico, acido o neutro, e resta come residuo della evaporazione;

b - Ovvero debbesi ridurre in solfato un composto potassico qualsivoglia ad acido volatile, o solubile nell' alcool.

In questo ultimo caso aggiungerassi al sale proposto, ovvero alla sua soluzione un leggiero eccesso di acido solforico, e si evaporerà, o ridurrassi a secchezza in una capsuletta di platino il misto acido. — Il riscaldamento, o l' alcool eliminano a seconda l' acido estraneo dal residuo, che costava già di solfato *acido* di potassio. — Lo errore che puossi commettere è quello di avere aggiunto una quantità d' acido solforico insufficiente; nel qual caso il residuo non emanerebbe pel riscaldamento vapori sol-

forici. — Fa d' uopo che ciò si verifichi sempre, e quindi nel caso contemplato, dovrebbesi irrorare di tale acido la massa residuale, e scaldarla fino alla cessazione dei vapori solforici. Tale operazione come dicemmo si pratica in capsule di platino, procurando in principio di riscaldare moderatamente il solfato di potassa residuale, inquantochè se fosse neutro, nella repentina calcinazione, decrepiterebbe. — Se l' acido solforico eccede, il residuo è di bisolfato potassico il quale non decrepita punto comecchè si riscaldi, ma perde lentamente assai lo eccesso dell' acido solforico. Se ne agevola grandemente la eliminazione aggiungendo *a freddo* dentro il crogiuolo qualche frammentello di carbonato d' ammoniaca secco, e novellamente scaldando a grado a grado fino a rosso deciso. In tal guisa lo eccesso dell' acido solforico facilmente si elimina, ed il composto è ridotto in solfato neutro potassico difficilissimamente fusibile.

Composizione	*Zolfo* . . .	32	**Potassa**	54,03
Mol: = 174,28	*Ossigeno* .	64		
	Potassio :	78,28	**Acido**	45,92

Il solfato potassico neutro è insolubile nell' alcool, inalterabile all' aria, non reagente sui colori vegetali. Deve sciogliersi limpidamente nell' acqua, e questo notiamo inquantochè qualche volta vi si vede frammisto alcun poco di platino (per lo più invalutabile) in special modo nei casi in cui il solfato potassico derivò dalla scomposizione solforica di cloruri o azotati.

Potassio in Cloro platinato. ($Pt\,Cl^4K^2Cl^2$)

Esercizio quantitativo

Le condizioni nelle quali debbe verificarsi la precipitazione del potassio in cloro-platinato sono:

a - Che l' alcool non possa precipitarne alcuna materia insolubile:

b - Che il liquido non contenga eccesso d' acido cloroidrico.

Il cloruro di platino decompone i sali potassici specialmente in presenza dell' acido cloroidrico, ma fa d'uopo che l' acido che si separa o sia volatile, o sia solubile

nell' alcool. — Infatti, il cloro-platinato di potassio che formerassi, viene isolato mediante i lavacri con l' alcool.

Pertanto se il composto potassico sia d' ossido, di azotato, di acetato etc: si tratterà con dell' acido cloroidrico, e la soluziune verrà evaporata a secchezza, e si tratterà novellamente con l' acqua per aggiungervi poi una soluzione di cloruro platinico. Il doppio sale si precipita tosto nella massima parte, ma fa d' uopo evaporare il misto a secchezza a bagno-maria, e trattare il residuo con dell' alcool a 80 per $^0/_0$, agitando il misto e mantenendolo a contatto per qualche tempo.— Meglio giova allo affetto di questi lavacri adoperare un misto d' alcool con $^1/_6$ d' etere a volume. — Il precipitato raccoglierassi sopra di un filtro anticipatamente pesato, ed ivi si laverà col liquido misto di cui dicemmo, e quindi asciugherassi fino a peso costante, alla temperatura di 100 gradi.

Per operare rigorosamente, converrebbe evaporare il liquido alcoolico dei lavacri, dopo di avervi aggiunto un poco di cloruro di sodio, il quale giova per questo, che il cloruro di platino solo alcun poco si decompone per la evaporazione a secchezza, mentre il doppio composto sodico punto non si altera. — Quindi trattando il novello residuo con alcool, si ottiene un' altra piccola quantità di cloro-platinato potassico che debbesi aggiungere al primo.

Quando si tratta di esiguissime quantità di precipitato non può riuscire esatto in pratica valutarle sopra un filtro pesato. — In tal caso debbesi raccogliere il doppio sale sopra di un piccolo filtro e compiuti i lavacri, por tutto insieme in un crogiuolino di platino che coprirassi, e si scalderà mitemente per qualche tempo in modo che il filtro si carbonizzi, ed il sale si decomponga senza soggiacere a perdite e proiezioni meccaniche. Finalmente si apre il crogiuolo, e scaldasi a libero contatto dell' aria ed a forte temperatura. Freddato quindi il crogiuolo vi si pone una piccolissima quantità d' acido ossalico puro, ed anco una volta si scalda in crogiuolo coperto. — L' acido ossalico agevola grandemente la decomposizione del cloro-platinato potassico. — Si tratta finalmente con

dell' acqua il residuo che è nel crogiuolo, lavando per decantazione fintantochè l' acqua più non s' intorbidi per opera dello azotato d' argento. Il platino polverulento residuale si scalda a rosso e si pesa. *(Vedi del resto quanto già ne dicemmo a pag: 898).*

P: 100 *di Platino* *corrisp: a Potassio* P: 39,52
P: 100 *di Cloroplatinato corrisp: a* KCl » 30,51

Quando convenga ridurre in cloruro un composto potassico non decomponibile dall' acido cloroidrico (per es: il solfato) conseguirassi lo intento meglio che in qualunque altro modo, trattando il sale solido con del cloruro d' ammonio ad alta temperatura. Se il sale proposto trovisi in soluzione, questa previamente evaporerassi, ed il residuo si mescolerà in un crogiuolo di porcellana con un peso eccedente di cloruro d'ammonio, e si scalderà a fiaccola fintantochè il sale ammonico completamente sia dissipato. Tal trattamento giova reiterare per essere più sicuri della completa trasformazione in cloruro — Il quale peraltro, non dovrassi scaldare eccessivamente per tema che parte si fonda e parte per volatilità si disperda — A trasformazione compiuta, il peso del prodotto di due trattamenti consecutivi è costante. — Il cloruro, o cloruri (per es: di potassio, o di sodio) si scioglieranno quindi nell'acqua, aggiungerassi dell'alcool, e si precipiterà il contenuto potassio mediante il cloruro platinico, secondo le norme che descrivemmo.

Potassio come Cloruro — Azotato o Carbonato

Ci limitereme ad accennare le precauzioni che debbonsi osservare praticamente nel valutare il potassio sotto le forme sovraccennate.

Il *Cloruro potassico* non debbesi riscaldare oltre al calor rosso incipiente — Essendo per sua natura anidro, decrepita, e quindi vuolsi usare cautela nel suo asciugamento — La calcinazione farassi fuor del contatto dell' aria, e cioè dentro un crogiuolo coperto.

P: 100 *di Cloruro equivalgono a* P: 52,43 *di Potassio*

Lo Azotato di potassa, se tale è per avventura la forma sotto la quale vuolsi valutare il potassio, non dovrassi essiccare molto al di là della temperatura di + 100 gradi — Il sale fuso può perdere alcun poco di ossigeno — non debbe contenere mistura alcuna di sostanze organiche, perchè deflagra con esse, ed hassi perdita in peso — Tal forma di valutazione raramente occorre in pratica, e mirasi sempre a trasformare lo azotato in solfato potassico, mediante l'aggiunta dell'acido solforico; — ovvero in cloruro mediante il cloruro d'ammonio, ed il riscaldamento, conforme antecedentemente esponemmo:

P: 100 *di Azotato* = *a* P: 39,14 *di Potassio e a* K^2O P: 46,59

Il *Carbonato di Potassio* può calcinarsi in un crogiuolo di platino, e giova di aggiungervi alcun poco di carbonato d'ammoniaca solido, per trasformare in carbonato potassico una qualche traccia di idrato alcalino che per avventura vi fosse. — Ma quando che sia, converrà sempre ridurre in cloruro il carbonato potassico in una qualche operazione ottenuto, inquantochè il carbonato di potassa attira troppo facilmente la umidità dall'aria atmosferica, perchè si possa far conto sulla esattezza del peso. — L'acido cloroidrico aggiungerassi cautissimamente al carbonato per trasformarlo in cloruro, affinchè l'acido carbonico che di repente si svolge, non tragga seco parte alcuna del sale che vuolsi ottenere.

P: 100 *di Carbonato corrispondono* P: 56,60 } di Potassio
P: 138 *cioè la Molecola corrispond:* » 78,28 }

Sali potassici e Sali ammonici

Separazione quantitativa

È caso molto comune che si trovino insieme nell'analisi dei composti potassici più o meno complessi, ancora dei sali ammonici. Il cloruro platinico precipita questi sali in doppio cloroplatinato, appunto come fa dei sali potassici; laonde non sovviene allo scopo della separazione un tale reagente, se pure non si assoggetta ad una definitiva analisi il composto misto che in tali contingenze si ottiene. — Le varie condizioni della proposta analisi possono pertanto ridursi alle seguenti, cioè:

a - I sali ammonici sono estranei alla ricerca, e debbonsi eliminare semplicemente, o disperdere;

b - I sali ammonici debbonsi valutare per quantità del pari che la potassa.

I procedimenti analitici portano spesso come accennammo, che l' ammoniaca, il cloruro d' ammonio e simili sieno stati adoprati in operazioni precedenti alla definitiva valutazione della potassa , e quindi debbonsi eliminare prima di procedere alla separazione di questa.

I casi più ovvj sono che la soluzione mista contenga cloruro di potassio e cloruro d'ammonio; ovvero solfato potassico e solfato ammonico; — azotati di potassa ed ammoniaca soli, ovvero con cloruro d' ammonio eziandio. — Nel caso più semplice cioè della simultanea presenza dei cloruri di potassio e d'ammonio, dovrassi evaporarne la soluzione in una capsula di porcellana o di platino, senza interruzione, affinchè non si formi alcuna efflorescenza salina sulle pareti della capsula. La massa disseccata del sale misto scalderassi mitemente dapprima in un crogiuolo di platino pesato, e quindi a grado a grado più fortemente, fino anco a rosso perchè il cloruro d' ammonio completamente si dissipi — Il crogiuolo terrassi coperto. — Ridotto a peso costante, si valuterà il cloruro di potassio residuale nel modo di che dicemmo. Per regola generale si riterrà che non conviene evaporare nel crogiuolo in cui si deve ridurre da ultimo il cloruro potassico, una soluzione contenente più o meno di cloruro d'ammonio. Tale evaporazione debbesi fare in capsula relativamente capace assai, e ridurre nel crogiuolo pesato la massa salina residuale.

Ancora avviene che tal soluzione potassica contenga dell'ossalato ammonico; ed in tal caso quando si scalda il misto del sale ammonico e del cloruro potassico, gran parte del cloro vassene dissipato in acido cloroidrico, ed il residuo, consta di cloruro e di carbonato potassico. — Fa d' uopo allora cospargere d'acido cloroidrico questo residuo, ovvero mescolarlo con un poco di cloruro di ammonio, e calcinarlo novellamente.

Se la soluzione proposta constasse di solfato potassico e di solfato ammonico, la eliminazione di questo ultimo

sale non si consegue con la stessa facilità, avvegnachè il solfato d'ammoniaca pel riscaldamento si fonde, ribolle e può dar luogo a notabili perdite del sale residuo. — Conviene in tal caso trasformare la massa semplicemente disseccata in solfato neutro potassico, mediante l'aggiunta di un poco di carbonato d'ammoniaca, inquantochè, fossero pure neutri i due solfati di potassio e d'ammonio, nella evaporazione il primo di questi sali sempre si trasforma in solfato acido, il quale dà luogo allo inconveniente sovraccennato.

Da un misto di { Cloruro d'ammonio, Solfato potassico, Solfato d'ammonio }

eliminerassi dapprima il cloruro mediante il riscaldamento, e successivamente il solfato ammonico con le precauzioni che di sopra accennammo. Nel caso che pure abbiamo indicato cioè della simultanea presenza dello *Azotato d'ammoniaca,* insiememente a del *Nitro,* meglio che evaporare la soluzione e riscaldare il residuo, giova trasformarlo in solfato misto mediante l' aggiunta dell'acido solforico, procedendo del resto come dicemmo. Infatti, scaldando più o meno fortemente un misto dei precitati azotati, può qualche volta avvenire che la massa vada ad un tratto per deflagrazione dispersa. E neppure puossi scaldare il misto salino in un recipiente di platino, avvegnachè questo metallo ne sarebbe più o meno attaccato

Lo effetto di una subitanea esplosione può più che mai verificarsi, se il residuo della evaporazione constasse oltrechè del sale potassico, ancora di azotato d'ammoniaca, o di cloruro d'ammonio — Effettivamente questi due ultimi sali subiscono pel riscaldamento una mutua e violenta scomposizione, perlochè giova sempre convertire misti siffatti in solfati, dai quali quello d'ammoniaca, e l'acido solforico eccedente sono facilmente eliminati con le precauzioni descritte.

Quando si debba valutare per quantità in una soluzione mista, il potassio e l'ammonio, siccome già preaccennammo, due modi sovvengono all'uopo, e cioè:

a. - Si pesa il sale misto ben secco a + 100 gradi, e quindi se ne elimina il sale ammonico mediante il riscaldamento; il composto potassico rimane come fisso, e quello ammonico è valutato per differenza; — ovvero;

b - Dalla soluzione mista nelle condizioni opportune, si precipitano insieme mediante il cloruro di platino, i cloro-platinati di potassio e di ammonio. Procederassi nel fatto della evaporazione successiva e dei lavacri con l'alcool etereo come precedentemente indicammo. *(Vedi pag: 1200).* Il misto *Cloroplatinato di potassio e d'ammonio* verrà pesato, e quindi calcinerassi con precauzione dentro un crogiuolino coperto. Svolgesi del cloruro di ammonio, e rimangono residuali il cloruro potassico ed il platino metallico. — Se allora si lavi perfettamente il residuo, l'acqua discioglierà il cloruro potassico direttamente valutabile per evaporaziane, ovvero mediante lo azotato d'argento precipitato in cloruro; — e d'altra parte pesando il platino metallico calcinato, puossi dal peso dedurre la quantità del sale ammonico preesistente. — Infatti il peso del platino metallico si compone:

1 - Di quello derivante dal Cloroplatinato potassico;
2 - Di quello derivante dal Cloroplatinato ammonico.

Ora, valutato il cloruro potassico, hassi implicitamente con quello il peso del platino spettante al doppio sale — e questo peso dedotto da quello complessivo, quanto rimane è platino del sale ammonico.

P: 44,30 *di Platino* = *a* P: 7,64 *d'Ammoniaca* (H^3Az).

Separazione della Potassa dalla Soda

(Vedi in appresso)

Alcalimetria della Potassa

(Vedi in appresso)

RADICALE SODIO — E SODIFERI

SODIO. — **Simbolo** Na — **Peso atomico 23** — **Monovalente.**

Metallo bianco, di splendore argenteo, fusibile a + 90. Peso specific: = 0,90; decomponente l'acqua come il potassio, ma senza fiamma dello idrogeno svolto.

L' *Ossido* e l' *Idrato* = Na^2O e Na OH sono similissimi a quei del potassio.

I *Sali sodici* sono in generale meno solubili dei sali potassici, e se dipendentemente dall' aria atmosferica subiscono alterazione, i sali potassici sono deliquescenti, i sali sodici efflorescenti. *(Così* il *Carbonato,* il *Solfato,* il *Fosfato di sodio* etc.).

I *Sali sodici* non sono precipitati dal *Bicloruro di platino,* dall' *Acido tartarico,* dall'*Acido perclorico,* e neppure lo sono dall' *Acido idrofluosilicico* a meno che in concentratissime soluzioni; diversissimi in ciò dai corrispondenti sali potassici. — Neppure il *Solfato d'allumina* produce coi sali sodici in concentrata soluzione, i cristallini ottaedrici dello allume.

Il reagente specifico della soda, o del sodio, è il *Metantimoniato potassico* = ($K^2H^2Sb^2O^7$) il quale aggiunto nelle soluzioni neutre, o alcaline sodiche (non acide mai) vi provoca la formazione di un precipitato granuloso bianco, insolubile, della formula ($Na^2H^2Sb^2O^7$) $6(H^2O)$. — Lo scotimento del liquido misto agevola grandemente lo effetto. — Se non che, sono da tal reagente precipitati eziandio parecchi altri metalli, ed il reagente istesso diventa presto inefficace per spontanea scomposizione. *(Vedi pag: 429).* Lo antimoniato potassico è sempre bene applicato contro le soluzioni semplici di sali potassici, e sodici, neutre, o alcaline.

Al *Cannello.* — La reazione analitica la più significante del sodio *(composti sodici)* è quella che si presenta alla fiamma del cannello. — Infatti, basta cospargere un uncinetto di platino di una qualsivoglia particella di un composto sodico, solido o sciolto, ed esporlo alla fiamma

o dell' alcool o del gas perchè tosto si vegga questa colorarsi caratteristicamente di giallo. — Tanto è sensibile siffatta manifestazione, che basta toccar con le dita appena madide di sudore il gancetto di platino, perchè al cimento della fiamma, il color giallo apparisca. — Del resto qualunque sale sodico prestasi a questa prova specifica, senza che faccianvi impedimento i sali potassici, comunque frammisti in sensibili quantità. *(Vedi anco a pag: 338 Analisi spettrale).*

Esponendo allo irradiamento giallo delle fiamme colorate dal sodio, o dai sali sodici, un cristallo di bicromato potassico, ovvero una carta tinta in rosso dal bijoduro di mercurio, i colori di siffatti composti dileguansi apparentemente così, che quasi appaiono bianchi.

Sodio e Potassio

Separazione della Soda dalla Potassa

La soda valutasi direttamente come solfato, o come cloruro, e preferibilmente sempre in solfato. — Quanto dicemmo dei modi di condurre questa operazione parlando dei sali potassici, si applica esattamente anco alla determinazione della soda, o come solfato, o carbonato o cloruro. — Diamo allo studioso a mo' d' esempio lo esperimento seguente.

Pesato accuratamente un crogiuolino di porcellana vi si ponga una piccola quantità di cloruro di sodio ben secco, e novellamente si pesi tenendo precisa nota di questo peso. Sul sale si affonda quindi un poco di acido solforico in lieve eccesso, ed accuratamente quindi si scaldi, fintantochè lo eccesso dell'acido solforico sia dissipato, agevolando lo effetto mediante l' aggiunta di un qualche piccolo frammento di carbonato d' ammonio. Cessato del tutto lo svolgimento dei vapori salini, e freddato il crogiuolo, novellamente si pesi.

P: 117 *di Cloruro di sodio* = P: 142 *di Solfato sodico*

La quantità del solfato ottenuto deve essere rigorosamente proporzionale a quella del cloruro impiegato, se la operazione fu ben condotta. (*Vedi*).



$$2(NaCl = 117) + H^2SO^4 = (Na^2SO^4 = 142) + 2\,HCl$$

La soda del resto valutasi per differenza, riducendosi per lo più il caso analitico alla separazione finale della soda dalla potassa, o dall'ammoniaca. — Dagli altri metalli tutti, la soda si separa come la potassa mediante il solfido idrico, o il solfuro d'ammonio, o il carbonato d'ammoniaca a seconda dei casi. Ben si comprende che dai sali ammonici può separarsi il sodio o mediante il cloruro platinico: — o per eliminazione dei sali ammonici per mezzo del riscaldamento. — Talmentechè invero ogni questione analitica concernente la soda riducesi o a valutarla direttamente come dicemmo, ovvero a calcolarla per differenza quando si debba separare dalla potassa.

I composti sodici possono agevolmente trasformarsi in solfati, o cloruri, nel modo istesso che già indicammo pei composti potassici. — Ma poichè generalmente conviene di avere come soggetto dell'analisi le soluzioni del potassio e del sodio in cloruri misti, così trasmuteransi, quando che sia, i loro solfati in cloruri con l'uno o l'altro dei seguenti modi cioè:

a - **Mediante una soluzione alcoolica di Cloruro di stronzio;**
b - **Mediante una soluzione di Barite pura;**
c - **Mediante un lieve eccesso di Acetato baritico;**
d - **Aggiungendo ai Solfati il Cloruro d'ammonio.**

L'uso del cloruro di stronzio in soluzione alcoolica, come altresì quello dei composti baritici, produce la precipitazione dell'acido solforico in solfato baritico o stronzico, che si separa per filtrazione e si lava poi diligentemente. Adoperando lo acetato baritico, il liquido conterrà un eccesso del reagente, e più gli acetati misti alcalini, e quindi evaporando il liquido, e calcinando il residuo avrassi in quello la barite come carbonato insolubile, e la potassa o la soda in carbonati solubilissimi. — Il resto della operazione non ha bisogno d'altri commenti.

Ridotti pertanto in cloruri i due metalli alcalini, e *tenuto conto del peso loro complessivo*, si scioglieranno nella minor quantità d'acqua possibile, e vi si affonderà una soluzione concentrata di cloruro platinico in qualche eccesso, ed il misto verrà evaporato a secchezza a bagno-maria. Il residuo tratterassi con l'alcool a 80

centesimali, procedendo del resto in tutto nei modi che descrivemmo trattando della valutazione del potassio.

La sola precauzione che non bisogna dimenticare ella è questa, cioè, che il cloruro platinico sia in qualche eccesso così che sicuramente si formi oltre al cloro-platinato potassico, anco il cloro-platinato sodico, senza che del cloruro di sodio rimanga non combinato.

Siffatta operazione ha dunque questi elementi del calcolo, cioè:

1° - Il peso complessivo dei due cloruri;

2° - Il peso del cloro-platinato potassico;

3° - La soluzione sodio-platinica.

Pertanto, puossi valutare il cloruro di sodio per differenza; — ovvero puossi anco direttamente conoscerne il peso, evaporando cautamente a secchezza la soluzione sodio-platinica, ed il residuo calcinando in un crogiuolino di platino fintantochè il cloro-platinato di sodio sia decomposto, il suo cloro svolto del tutto, il platino equivalente residuato in polvere metallica, ed il sodio isolato in cloruro. Giova sull'ultimo della scomposizione aggiungere un qualche cristallino d'acido ossalico ad agevolarne lo effetto. — Discioglierassi finalmente il cloruro di sodio nell'acqua, e si potrà valutare o per evaporazione a secchezza, o deducendolo dal cloro precipitato in cloruro mediante lo azotato d'argento.

La separazione della potassa dalla soda puossi effettuare eziandio dai solfati loro, mediante il *Perclorato baritico.* — Dei due perclorati alcalini, quello di soda è solubile nell'alcool, mentre non lo è quello potassico: ma questo modo d'analisi è raramente opportuno.

Alcalimetria della Potassa e della Soda

Procedimenti volumetrici

La potassa e la soda dei prodotti commerciali alcalini destinati alla fabbricazione del vetro, del sapone, delle materie tintorie etc: formano spesso subbietto di saggi d'analisi volumetrica, i quali si fondano sul principio della reciproca neutralizzazione di un volume determinato

d'acido di una forza costante. Questo subbietto di analisi può essere considerato semplicemente in modo tecnico, ed in modo rigorosamente scientifico. Il resultato dello esperimento è in fondo lo stesso, se non che può essere diverso il fondamento del calcolo, o la interpetrazione dei resultati, dipendentemente dal titolo dell' acido che serve alla neutralizzazione, e dal peso della materia che si assoggetta all' analisi.

Il cosiddetto *Saggio alcalimetrico di Descroizilles* è uno dei primi metodi di analisi volumetrica che fosse dato alla scienza, e dura ancora a valere (sebbene alcun poco modificato) nelle transazioni commerciali; — quindi noi lo esporremo dopo avere detto dei principii di alcalimetria scientifica.

Le Soluzioni normali

Noi diemmo già le norme per la composizione della *Soda caustica normale,* come altresì, degli *Acidi normali Solforico e Ossalico.* — Queste soluzioni sono composte sulla base del peso decimale dello equivalente chimico respettivo, che ci giova qui ricordare.

Soda normale

Ossido sodico — (ovvero).	*Grammi*	31	= 1 Litro
Carbonato di soda. . .	»	53	
Acqua a volume di . .	*Cent: Cub:*	1000	

Acido solforico normale

Acido solforico a 1,840 .	*Cent: Cub:*	30	= 1 Litro
Acqua stillata a vol: tot: .	»	1000	

Acido ossalico normale

Acido ossalico puro . .	*Grammi*	63	= 1 Litro
Acqua stillata a vol: tot: .	*Cent: Cub:*	1000	

Ognuna di queste soluzioni deve esattamente corrispondere al volume di 1 litro; e volume per volume gli acidi e la soluzione alcalina debbonsi reciprocamente neutralizzare. *(Vedi per la equivalenza loro volumetrica a pag: 569).*

Similmente, puossi ottenere la *Soluzione normale della potassa caustica*, sciogliendo Gram: 56,14 di idrato in 1 litro d'acqua stillata. — Queste soluzioni alcaline normali sono destinate a verificare il valore volumetrico dell'acido solforico, o ossalico, essendo della maggiore importanza che l'acido normale che si impiega nell'analisi alcalimetrica, abbia come suol dirsi una equivalenza costante. *(Vedi pag: 571)*. Invero serbansi male a lungo le soluzioni degli alcali caustici, *(soda o potassa)* ed in generale è preferibile la *Soluzione normale del carbonato di soda* preparata secondo le norme già precedentemente indicate. (*Vedi pag. 552).*

Il saggio alcalimetrico — Generalità

Gli acidi normali sopradescritti si adoperano alla determinazione della quantità dell'alcali effettivo, esistente nei commerciali prodotti alcalini cioè, le potasse, le sode gregge, le ceneri, le lissivie caustiche, le acque ammoniacali delle officine del gas etc. etc. — Ordinariamente il resultato del saggio ha un valore diretto convenzionale, che è espresso dalla quantità di cent: cubici dell'acido normale, che fu necessario a compiere la neutralizzazione di un peso determinato, equivalente del prodotto alcalino preso ad esaminare, senza curarsi delle impurità che il prodotto stesso può contenere. — Ora, queste impurità possono invero venir trascurate, ma sonvene alcune le quali influiscono sul valore alcalimetrico del saggio proposto. — Per esempio, possono essere causa d'errore nel saggio delle sode il solfuro, il solfito e lo iposolfito di soda, come altresì il silicato che nelle potasse commerciali talvolta può giugere fino alla proporzione di 1 per % — Ancora trovansi nelle sode e nelle potasse commerciali dei carbonati di calce e di magnesia, i quali a volta loro assorbono una certa quantità dell'acido normale, ed inalzano per così dire il valore alcalimetrico del prodotto. — Riassumendo diciamo che le potasse ordinariamente contengono:

a - **Materiali insolubili (carbonati, fosfati, silicati etc:);**

b - **Sali a reazione alcalina (fosfato, silicato potassico);**

c - **Sali neutri senza influenza (solfato, cloruro potassico etc.).**

I primi, cioè i composti insolubili possono essere per filtrazione o decantazione distratti, — gli altri che hanno reazione alcalina generalmente trascuransi, inquantochè causticizzandosi le potasse mediante la calce nelle applicazionj loro industriali, l'alcali unito agli acidi silicico o fosforico passa libero in soluzione.

Le *Sode commerciali* possono offerire maggiori cause d'errore dipendentemente dalla presenza in esse del solfito di sodio cui di sopra accennammo, oltre al silicato, ed allo alluminato di soda; senza far conto dei composti non punto efficienti sul saggio, come il solfato ed il cloruro di sodio.

Solfuro di Sodio; avrassi contezza della sua presenza, trattando la soda commerciale, mediante un poco d'acido solforico — svolgesi l'odore manifesto del solfido idrico.

Solfiti — Iposolfiti. Alla soluzione della soda commerciale, aggiungesi una certa quantità di acido solforico diluito, e colorito con un poco di permanganato potassico, ovvero di cromato giallo — L'acido prevalga nel misto; e se saranvi solfiti, od iposolfiti, il colore rosso o giallo dileguerassi a misura. Del resto, la soda conterrà dello iposolfito, se la sua limpida soluzione intorbiderassi per l'aggiunta di un poco d'acido cloroidrico *(Zolfo)* (1).

Lo errore alcalimetrico dipendente dalla presenza di queste sostanze può eliminarsi calcinando il carbonato sodico prima di farne il saggio, con un poco di clorato potassico — Per esso il solfuro, il solfito, e lo iposolfito sono trasformati in solfato — Per altro, lo iposolfito non può trasformarsi in solfato, senza che una parte proporzionale del carbonato sodico sia pur essa ridotta in solfato; e questo fatto è causa di lieve errore.

Esempj d'analisi

Le sode o le potasse commerciali contenendo sempre una certa quantità di acqua estranea alla loro composizione, debbonsi disseccare, e ciò si consegue ponendone 10 Gr: in un crogiuolo di platino o di porcellana, e riscal-

(1) È potrebbe ciò derivare anco dalla presenza del silicato, e dell'alluminato.

dandola a fiamma d'alcool o gas, moderatamente *(a circa 200 gradi)*. Fassi freddare il crogiuolo sotto un piccolo apparecchio di essiccazione, e quindi si pesa, tenendo nota della perdita che rappresenta l'acqua che si è dissipata. Puossi quindi procedere all'analisi volumetrica prendendo del sale alcalino disseccato:

a - Una quantità qualsivoglia; ovvero

b - Un peso proporzionale allo equivalente chimico.

Nel 1° - caso, fa d'uopo rapportare con un semplice calcolo i gradi trovati, a quelli del peso equivalente, inquantochè l'acido normale è composto su questa base; — nel 2° modo i gradi trovati esprimono direttamente le parti centesimali dell'alcali, o del carbonato esistente in p: 100 della materia assoggettata all'analisi.

Attenendosi a questo ultimo modo, il peso respettivo del prodotto alcalino, è dato dal seguente specchietto:

Equivalenti Alcalimetrici

Prodotto alcalino		Peso equivalente
Potassa caustica — Idrato . .	*Gr*:	5,61 = $K\,OH$
Ossido di potassio — (Anidro)	»	4,71 = K^2O
Carbonato di potassa secco. .	»	6,911 = K^2CO^3
Bicarbonato di potassa cristallizz:	»	10,001 = $K\,H\,CO^3$
Ossido di sodio — Soda anidra.	»	3,10 = NaO
Idrato di soda (soda caustica) .	»	4,00 = $Na\,O\,H$
Carbonato di soda anidro . .	»	5,30 = Na^2CO^3
Carbonato detto cristallizzato .	»	14,30 = Na^2CO^3 + 10 Acq:
Bicarbonato di soda	»	8,40 = $Na\,H\,CO^3$
Ammoniaca = $Az\,H^3$ . . .	»	1,70 = $Az\,H^4OH$ = 34
Carbonato neutro d'ammoniaca	»	4,80 = Am^2CO^3

Pratica del Saggio

Il peso della sostanza proposta all'analisi discioglierassi nell'acqua, e se la soluzione è torbida sensibilmente si filtrerà lavando il filtro etc. — Meglio giova prendere un peso doppio della sostanza da esaminare, e scioglierla in 2 volumi d'acqua stillata (per es: 200 cent: cubici) e compiutane la soluzione, lasciarla per qualche tempo in riposo

e prenderne quindi per decantazione 1 volume (100 C: C:) e sopra questo instituire l'analisi. — Laonde farassi cadere sopra tal soluzione colorita con qualche goccia di tintura di laccamuffa, l'acido normale mediante un beccuccio graduato per decimi di centimetro cubico, fintantochè il segno della neutralizzazione apparisca dal mutato colore della tintura. — Ora, poichè l'acido carbonico che si svolge determina un cambiamento nella tintura, debbesi quest'acido eliminare mediante un lieve riscaldamento a cui si assoggetta il liquido misto. — E siccome facilmente avviene in pratica di versare un qualche eccesso dell'acido normale per ottenere lo arrossamento voluto, così fa d'uopo correggere il resultato mediante l'aggiunta cautissimamente fatta di una qualche goccia di soluzione normale di soda, onde ripristinare appena appena il colore della laccamuffa.

(Vedi gli esempj seguenti).

Grammi 8,4 di puro bicarbonato di soda fu sciolto nell'acqua stillata, e la soluzione colorossi con la tintura di laccamuffa; poi vi si lasciarono cadere 105 C: C: dell'acido solforico normale, ed il misto venne scaldato finchè l'acido carbonico si eliminasse. Ora, per ricondurre la soluzione arrossata dallo eccesso dell'acido al titolo neutrale, supponiamo che sieno occorsi C: C: 5,5 di soda, quindi la quantità effettiva dell'acido è ridotta a 99,5, e questa cifra esprime appunto che il proposto sale contiene 99 $^1/_2$ per $^0/_0$ di puro bicarbonato.

Similmente, grammi 10 di un altro carbonato di soda fu sciolto in 500 C: C: d'acqua stillata, e della limpida soluzione separaronsi 50 Cent: Cub: (= 1 grammo di carbonato) e vi si unirono 24 C: C: di acido solforico normale. Il misto venne scaldato, e successivamente lo eccesso dell'acido fu neutralizzato mediante 5,4 C: C: dell'alcali normale. — Per conseguenza, la quantità dell'acido si ridusse a C: C: 18,6, i quali moltiplicati per 0,53 dierono 98,58 per $^0/_0$ di carbonato. — Infatti 1 C: C: d'acido è equivalente a Gram: 0,053 di carbonato di soda. — La cifra 0,53 come le altre indicate nel prospetto che diemmo nomansi i *fattori* del calcolo, come può anco vedersi dallo esempio seguente, nel quale la quantità dell'alcali assoggettata all'analisi non rappresenta il suo equivalente.

Grammi 2,657 di idrato di soda (prodotto residuale del riscaldamento di un campione commerciale di soda caustica) venne disciolto, e neutralizzato esattamente con 64 C: C: (*per esempio*) di acido normale. — Ora, siccome 1 Cent: Cub: è equivalente di 0,04 grammi di puro idrato di soda, 64 C: C: corrispondono a grammi 2,46, vale a dire che tal quantità di puro idrato si conteneva nel campione di soda sovraccennato, e calcolandone il resultato per 100 porrassi la equazione :

$$2{,}657 : 100 : : 2{,}46 : x = 92{,}58 \text{ per } \%$$

Tali sono i fondamenti teorici, ed i modi pratici della alcalimetria scientifica.

Procedimento Alcalimetrico ordinario

L'acido, ovvero il così detto *Liquor di prova* che comunemente si adopera è quello solforico — Deve essere purificato per distillazione, e dato che già si possegga, debbesi far bollire per ridurlo al grado della densità necessaria. (*Gradi 66 di Baumé*) (Densità 1,848 a + 15)

La formula di tale acido è = SO^4H^2 = La Mol: = 98 (1)

Liquori di prova { *Acido monoidrato. . Grammi* 98 / *Acqua stillata quanto occorre* } = 1 Litro

La quantità suddetta dell'acido esattamente pesata, farassi cadere a filo dentro un matraccio delle capacità di 1 litro, in cui già sieno stati versati circa 300 Cent: Cub: d'acqua, e freddato il misto, compirassi il volume esatto di 1 litro.

Il tubo graduato che impiegasi (l'*Alcalimetro*) è diviso in mezzi Cent: Cub: e questi in gradi decimali ulteriori. 50 C: C: di liquor-acido corrispondono ad acido gr: 4,9; vale a dire alla decima parte in peso della molecola dell'acido monoidrato normale (2)

100 divisioni, o gradi dell'alcalimetro = Gr: 4,9 SO^4H^2

(1) Secondo Marignac l'acido della distillazione contiene sempre $^1/_{12}$ d'acqua in eccesso sulla formula $S_2O^4H^2$

(2) Preferendo l'Acido ossalico, scioglierassene gram. 63 = 1 equiv. in 1 litro d'acqua stillata — 1 C: C: = Grammi 0,063 d'acido, ovvero ad $^1/_{000}$ del suo equivalente.

Pratica del saggio

La quantità d' ossido potassico = K^2O chimicamente corrispondente alle 100 divisioni alcalimetriche dell'acido, è grammi 47. — Se tal prodotto fosse come accennammo purissimo e non carbonato etc: saturerebbe precisamente grammi 49 dell' acido monoidrato.

Talora conviene determinare previamente la quantità dell' acqua, o la umidità delle potasse venali, e ciò si effettua scaldandone a circa 200 gradi un peso definito dentro un crogiuolo di platino — La perdita subìta rappresenta l' acqua perduta.

Per fare il saggio, si principia da costituire un campione della partita di potassa da esaminarsi, eguale a 10 volte grammi 4,7 e cioè dunque grammi 47. — E ciò si pratica per conseguire una maggiore esattezza nel peso, e perchè la quantità d' onde dee trarsi il saggio, più vicinamente rappresenti il *coacervato* di tutta la massa dell' alcali da esaminarsi. — I grammi 47 della potassa presa, sciolgonsi in 10 volumi eguali d' acqua stillata, e della resultante soluzione, solamente si prende la decima parte, ciò che equivale ad operare poscia sopra il peso di grammi 4,7 di potassa, come indicammo.

Su questa decima parte della soluzione totale posta in un bicchiere da saggi, si versa a poco a poco dall'alcalimetro il liquore normale acido, sempre agitando con una bacchetta di vetro il miscuglio.

La effervescenza che è consecutiva al versamento dell' acido, può fino ad un certo punto servire di norma all'operatore. — Quando essa vien meno, regolerassi il versamento dell'acido lento lento, o goccia a goccia, e trarrassi un poco del liquido misto con la bacchetta di vetro, per saggiarlo sopra la *carta di laccamuffa,* onde vedere se permanentemente reagisca acido (2). Se ciò si verifica, il saggio è compiuto, ed il *numero dei gradi d'acido consumato, è il titolo della potassa.* — Se non che fa di mestieri sottrarre da questa cifra direttamente in-

(1) Puossi anco aggiungere un poco di tintura di laccamuffa alla soluzione potassica: appena l'acido prevale, il liquido volta al rossigno.

dicata dall'alcalimetro, circa $^1/_2$ grado, avvegnachè la reazione acida non si renda sensibile se non che per un eccesso del liquore di prova eguale a 2 o 3 goccie.

Il titolo della potassa, dicemmo, essere eguale al numero dei gradi d'acido normale che fu consumato a neutralizzarla. — Se le 100 misure dell' alcalimetro fossero state necessarie giustamente allo effetto, quella potassa sarebbe pura, e cioè 100 kilogrammi conterrebbero 100 kilogrammi di potassa effettiva, ed il suo titolo si esprimerebbe con 100 per 100.

Del resto, quanto precedentemente avvertimmo circa alla convenienza di far bollire un poco il misto già neutralizzato, onde eliminare la influenza arrossante dell'acido carbonico, è applicabile pure al tal modo di saggio — ed anco è applicabile la pratica dello aggiungere di subito un eccesso dell' acido alla soluzione potassica, e determinare poi questo eccesso mediante il liquore normale alcalino. *(Vedi alcalim: preced:).*

Il *Saggio delle ceneri* pel loro contenuto in carbonato potassico, si pratica procedendo sopra lo stesso principio La operazione si eseguisce sopra Gram: 47 di cenere che fassi bollire con 7, o 8 volte il peso d'acqua stillata, indi si filtra, si lava accuratamente il residuo, e sopra una decima parte del liquore alcalino si procede al saggio nei soliti modi.

Le *Sode commerciali* trattansi similmente; nessuna parte del procedimento alcalimetrico è diversa, se non è del peso del campione che vuolsi saggiare — Tal peso infatti equivalento a quello della potassa (carbonato) e dell' acido e = 31 — Riassumendo, equivalgonsi:

Ossido di potassio (K^2O) . . .	*Gram:*	4,70
Ossido di sodio (N^2O) . . .	»	3,10
Acido solforico normale	»	4,90
Acido ossalico cristal:	»	6,30

100 divisioni alcalimetriche corrispondono al pesi sudd: degli acidi.

Ma poichè il saggio alcalimetrico si instituisce non già sopra l'ossido di potassio (K^2O) ma bensì sul carbonato potassico (K^2CO^3) così è evidente che negli esperimenti

nostri il numero dei gradi dell' alcalimetro, sarà esattamente proporzionale alla quantità dell' ossido che esiste nel carbonato — I gradi alcalimetrici delle venali potasse di rado sono maggiori di 60, a 62 — e ciò significa che in 100 p: di carbonato (*Potassa ordinaria*) esistono d' ossido effettivo p: 60, a 62 corrispondenti a p: 71,44 di idrato ; a p: 88 di carbonato etc:

Può consultarsi all' uopo la seguente

TAVOLA ALCALIMETRICA

Titolo ponderoso	Gradi alcalimetrici	Potassa idrata	Carbonato di Potassa	Cloruro di Potassio	Solfato di Potassa
1	1.04	1.19	1.47	1.58	1.85
2	2.08	2.38	2.93	3.16	3.70
3	3.12	3.58	4.40	4.74	5.55
4	4.16	4.76	5.87	6.32	7.40
5	5.20	5.95	7.33	7.90	9.25
6	6.24	7.14	8.80	9.49	11.10
7	7.28	8.33	10.27	11.07	12.95
8	8.32	9.52	11.73	12.65	14.80
9	9.36	10.72	13.20	14.23	16.65
10	10.40	11.91	14.67	15,81	18.50
11	11.44	13.10	16.13	17,39	20.35
12	12.48	14.29	17.60	18,97	22.19
13	13.52	15.48	19.07	20,55	24.04
14	14.56	16.67	20.53	22,13	25.89
15	15.60	17.86	22.00	23,71	27.74
16	16.64	19.05	23.47	25,29	29.59
17	17.68	20.24	24.93	26,87	31.44
18	18.72	21.43	26.40	28,46	33.29
19	19.76	22.62	27.87	30,04	35.14
20	20.80	23.81	29.33	31,62	36.99
21	21.84	25.00	30.80	33,20	38.84
22	22.88	26.19	32.27	34,78	40.69
23	23.92	27.38	33.73	36,36	42.54
24	24.96	28.57	35.20	37,94	44.39
25	26.00	29.76	36.67	39,52	46.24
26	27.04	30.96	38.13	41,10	48.09
27	28.08	32.15	39.60	42,68	49.94
28	29.12	33.34	41.07	44,26	51.79
29	30.16	34.53	42.53	45,84	53.04
30	31.20	35.72	44.00	47,43	55.49
31	32.24	36.91	45.47	49,01	57.34
32	33.28	38.10	46.94	50,59	59.19
33	34.32	39.29	48.40	52,17	61.04
34	35.37	40.48	49.87	53,75	62.88
35	36.41	41.67	51.34	55,33	64.73
36	37.45	42.86	52.80	56,91	65.58
37	38.49	44.05	54.27	58,49	68.43
38	39.53	45.24	55.74	60,07	70.28
39	40.57	46.43	57.20	61,65	72.13
40	41.61	47.62	58.67	63.23	73.98
41	42.65	48.81	60.14	64.81	75.83
42	43.69	50.00	61.60	66.40	77.68

TAVOLA ALCALIMETRICA

Titolo ponderoso	Gradi alcalimetrici	Potassa idrata	Carbonato di Potassa	Cloruro di Potassio	Solfato di Potassa
43	44.73	51.20	63.07	67.98	79.53
44	45.77	52.39	64.54	69.56	81.38
45	46.81	53.58	66.00	71.14	83.23
46	47.85	54.77	67.47	72.72	85.08
47	48.89	55.96	68.94	74.30	86.93
48	49.93	57.15	70.40	75.88	88.78
49	50.97	58.34	71.87	77.46	90.63
50	52.01	59.53	73.34	79.04	92.48
51	53.05	60.72	74.80	80.62	94.33
52	54.09	61.91	76.27	82.20	96.18
53	55.13	63.10	77.74	83.79	98.03
54	56.17	64.29	79.20	85.37	99.88
55	57.21	65.48	80.67	86.95	
56	58.25	66.67	82.14	88.53	
57	59.29	67.86	83.60	90.11	
58	60.33	69.05	85.07	91.69	
59	61.37	70.25	86.54	93.27	
60	62.41	71.44	88.00	94.85	
61	63.45	72.63	89.47	96.43	
62	64.49	73.82	90.94	98.01	
63	65.53	75.01	92.40	99.59	
64	66.57	76.20	93.87		
65	67.61	77.39	95.34		
66	68.65	78.58	96.80		
67	69.69	79.77	98.27		
68	70.73	80.96	99.74		
69	71.77	82.15			
70	72.81	83.34			
71	73.85	84.53			
72	74.89	85.72			
73	75.93	86.91			
74	76.97	88.10			
75	78.01	89.29			
76	79.05	90.49			
77	80.09	91.68			
78	81.13	92.87			
79	82.17	94.06			
80	83.21	95.25			
81	84.25	96.44			
82	85.29	97.63			
83	86.33	98.82			
84	87.37	100.00			

Analisi Volumetrica generale dei prodotti alcalini del Commercio

Il quesito che può proporsi utilmente come esercizio analitico allo studioso è il seguente:

a - **Determinare l'acqua interposta per umidità;**

b - **Precisare la quantità dell'alcali effettivo;**

c - **Determinarne il Solfuro e lo Iposolfito;**

d - **Valutarne il Cloruro di Sodio ed il Solfato di soda;**

e - **Esaminare la natura del residuo insolubile.**

L'Acqua si determina esponendo ad un calor rosso per 10 minuti, 5 o 10 grammi della materia proposta, in un crogiuolo di platino, o d'argento o di porcellana — Porrassi il crogiuolo a freddare sotto la campana di un essiccatore accanto a dell'acido solforico concentrato, o del cloruro di calcio.

L'Alcali. — Il prodotto della essiccazione suddetta discioglierassi in una determinata quantità d'acqua calda, e per filtrazione verrà separato diligentemente quanto vi ha di insolubile. Dopo un perfetto lavacro, la materia insolubile asciugherassi fino ad una incipiente calcinazione, e si terrà conto del peso. — Un saggio alcalimetrico *(Vedi)* mediante l'acido solforico o l'acido ossalico normali, darà la quantità dell'alcali esistente nella proposta sostanza.

Ora, poichè i commerciali prodotti alcalini possono contenere oltre il carbonato (di potassa o di soda) anco dell'*Alcali caustico*, se pur si voglia conoscere la quantità di quest'ultimo, procederassi nel modo seguente. — Una quantità definita del proposto sale essiccato, verrà disciolta in 150 C: C: d'acqua, riscalderassi fino alla ebollizione, e vi si verserà un eccesso di soluzione di cloruro di bario, pel quale tutto l'acido carbonico del carbonato alcalino è precipitato in carbonato baritico, mentre l'alcali libero rimane valutabile nella soluzione, e la potassa del carbonato è trasformata in cloruro. — Il volume del liquido misto aumenterassi con acqua stillata fino a 300 C: C: e si porrà in disparte per qualche tempo. — Del liquido limpido affatto, se ne torranno con una pipetta 100 cent:

e questi si tratteranno alcalimetricamente mediante l'acido nitrico normale, o l'acido solforico o l'acido ossalico. — I gradi trovati rappresentanti l'alcali puro, dovranno moltiplicarsi per 3, essendo lo esperimento caduto sopra una terza parte del liquido.

Il *Solfuro di sodio* può dimostrarsi nel prodotto alcalino, sia neutralizzandolo con dell'acido solforico diluito, pel quale il solfido idrico si sviluppa sensibilmente; — ovvero immergendo nel liquido alcalino una carta intrisa di nitro-prussiuro di sodio, la quale si colora o di violetto o d'azzurro se pur vi sia alcuna traccia di solfuro alcalino. — Del resto, la quantità complessiva del solfuro e dello iposolfito per avventura presenti, può essere determinata saturando una soluzione diluita del proposto sale alcalino, con un lieve eccesso di acido acetico, aggiungendovi quindi un poco di colla d'amido, e cimentando il liquido misto con la soluzione normale dello jodio, fintantochè il colore azzurro si manifesti *(V: pag: 683).*

E quando si voglia l'una quantità disceverare dall'altra, cioè del solfuro e dello iposolfito, aggiungerassi ad un definito volume del liquore alcalino una soluzione di solfato di zinco, e si filtrerà, perlochè quanto v'era di solfuro potassico o sodico è trasformato in solfuro di zinco, carbonato etc: etc: mentre l'acido iposolforoso permane non decomposto nel liquido, e può essere valutato mediante la soluzione normale dello jodio nei modi ordinarj:

1 C: C: di Soluz: di Jodio = { *Gr:* 0,248 *Iposolfito*
» 0,039 *Solfuro* }

Il Cloruro di sodio — può essere determinato neutralizzando Gram: 0,585 della proposta sostanza con dell'acido nitrico, e valutando poi con la soluzione decinormale dello azotato d'argento, (e del cromato di potassa come rivelatore) il cloro che si precipita in cloruro d'argento. Se si adotta il peso sopraindicato, avremo:

1. *C: C: di Soluz: argentica è* = 1 *per* $^0/_0$ *di Cloruro di sodio*

Il Solfato di soda può essere valutato sia precipitando con un reagente baritico l'acido solforico, e pesando il

prodotto ottenuto in un liquido acido; — ovvero per analisi volumetrica mediante la soluzione normale del cloruro di bario (*Vedi pag: 667*).

1 *C: C: di Soluz: baritica è* = *Gr:* 0,71 *di Solfato di soda anidro*

Nel residuo insolubile possono essere subbietto di ricerca ed anco talora di valutazione il ferro, la calce più o meno libera, l'acido fosforico, l'acido silicico etc. Ma queste ricerche sono di molto secondaria importanza. (*Vedi per esse alle Determinazioni speciali.*)

Vedi la composizione di alcune *Potasse* e *Sode del Commercio*.

Le Potasse

COMPONENTI	Potassa 1ª qualità	Pot: di Russia	Potassa d'America	Perlassa
Solfato di potassa	13,47	14,11	15,32	14,38
Cloruro potassico	0,95	2,09	8,15	3,64
Carbonato potass:	74,10	69,61	68,07	71,38
Carbonato di soda	3,01	3,09	5,85	2,31
Residuo insolubile	0,65	1,21	3,35	0,44
Umidità — Acqua	7,28	8,82	0,00	4,56
Acido fosforico Calce — Silice	0,54	1,07	Indeterm:	3,29

Le Sode varie

Salino raffinato dei Warech

COMPONENTI	Proporzioni per 100			Prodotto greggio
Acqua	5,00	8,00	5,00	Carbonato di soda 2
Solfato potassico	22,09	42,54	13,50	P: 33 a 75 p: 100
Cloruro potassico	16,00	19,64	15,60	
Sale marino	45,78	25,38	65,68	
Carbonato di soda	9,53	3,71	0,22	Carb: di calce / Ossisolfuro / Fosfati varj: 42 a 67
Materia insolubile	1,50	0,73	0,00	
Joduri solubili	tracce	tracce	tracce	

I Natri commerciali

Provenienza dei Natri	Carb: di soda	Sale marino	Residuo insolubile	Acqua Umidità	Applicaz:
Soda d'Ungheria	89,84	7,56	2,60	0,0	Fabbricaz: del vetro del sapone duro etc:
Natro d'Alessandria	23,00	57,00	6,00	14,0	
Natro di Barberia	64,72	7,65	1,00	24,0	
Trona Fezzana	75,50	2,00	0,00	22,5	
Trona d'Egitto	32,68	35,80	0,00	31,6	
Ura o Venezuela	50,22	0,00	0,98	18,8	

Le Sode artificiali

Soda greggia dei forni

Carbonato di soda	P:	35,64—23,57
Soda caustica	»	0,60 — 11,12
Ossisolf: di calcio	»	29,17—34,76
Potassa caustica.	»	6,30— 0,05
Carbonato di calce.	»	0,00—12,90

Soda purificata

	Cristallizzata		Sfiorita
Carb: di soda	36,47	— P:	38,12
Solfato di soda	0,94	— »	1,07
Cloruro di sodio	0,42	— »	0,74
Acqua cristall:	62,15	— »	0,00

Titolo alcalimetrico delle varie Sode

			Titolo	Colore
Soda	d'Alicante		55 a 60	Grigio-giallastro
	di Cartagena		30 a 32	
	di Teneriffa		28 a 32	Grigio-cupo
	di Narbona-Salicornia		13 a 14	Grigio-cinereo
	di Aigues-mortes — Blanquette		2 a 7	
	dei Warechs	Greggio	4 a 5	Nerastro
		Raffinato	2 a 3	Bianco-sporco
	Artificiale greggia		18 a 34	Violaceo
	Greggia — altro		40 a 70	Bianco-grigio
	Raffinata	Caustica	50 a 80	Bianco-opaco
		non caustica	40 a 80	
Cristalli di soda			34 a 36	Bianco-traspar:
Natrone	d'Egitto	antico	17 a 18	Grigio sporco
		nuovo	45 a 58	Bianco-matto
	di Barberia		20 a 50	

(Vedi per maggiori dettagli alle opere di Chimica tecnologica).

LITIO — LITINA — SALI DI LITINA (1). — **Simb:** L = 7

Dalla **Lepidolite** = 2 (Li K) Fl) + 4 $Al^2 O^3$, 3 Si O^2) *Mica litinica*

Il litio fa parte della *lepidolite,* specie di mica litifera, della *trifillina*, e di un particolare fosfato di ferro, di manganese, e di litina — Puossi isolare dal cloruro litico, per opera di una potente scomposizione voltaica.

Caratteri — Bianco argenteo, pesante 0,589 — galleggia sulla nafta! — duttilissimo; ossidabile all'aria umida, fusibile a + 180, inflammabile, ed ardente con inusitato splendore — Arde nel cloro, nel vapore di zolfo, e di jodio — Inflammasi pel contatto dell'acido solforico — L'acqua n'è decomposta, senza che il metallo o si fonda, o si accenda *(Peso atomico* = 7).

L'Ossido di Litio, o Litina = Li^2O ovvero $\left.\begin{matrix}Li\\Li\end{matrix}\right\}O$ è analogo all'ossido di potassio — Con l'acqua ingenera l'idrato = K HO ovvero $\left\{\begin{matrix}Li\\H\end{matrix}\right\}O$ poco solubile nell'acqua — disusato.

Il Cloruro di litio = Li Ch è un sale che cristallizza in cubi deliquescenti, fusibili, solubili nell'etere e nell'alcool misti.

L'alcool in cui si ponga del cloruro di litio, arde con fiamma splendidamente rossa più assai che non quella di stronzio.

La fiamma istessa del gas, in cui si attuffi un filo di platino appena cosparso di un sale qualunque litinico, colorasi superbamente di rosso. — Paragonata nello spettroscopio questa fiamma del litio, con quella pur rossa dello stronzio, havvi tal differenza, che il rosso stronzianico appare consociato con raggi gialli ed azzurri, mentre la frangia del litio è nettamente purpurea.

Il Solfato di Litina = $L^2 SO^4$ cristallizza in tavole romboidali, incolore, fusibili, solubili assai nell'acqua.

Il Fosfato doppio di sodio, e di Litio è poco solubile, e quindi precipitabile facilmente dai sali litinici.

(1) Tal nome (dal greco *litheios)* le venne assegnato per la opinione che si ebbe che esso non si trovasse che nel regno minerale soltanto (λιθειος-pietra).

Il Carbon: di Litina $= \left.\begin{matrix} CO \\ Li^2 \end{matrix}\right\} O^2$ ovvero Li O, C O^2 è il prodotto più interessante della serie. — Si estrae dalla lepidolite sovraccennata, la quale consta di acido silicico, d'ossido di ferro, di potassa, della soda (3, a 4 per 100), e del fluoro. — Prendesi all' uopo.

Pr: *Lepidolite già calcinata* . . . . . P: 1
Acido solforico . . . . » 1

Si scalda il misto con l'acido suddetto tanto che siasi svolto il fluoruro silicico, ed anco lo eccesso dell'acido solforico sia eliminato. — Il residuo si tratta con acqua, e vi si unisce un eccesso di *Latte di calce*. — Si filtra, si evapora a secchezza, si scioglie di nuovo il residuo in poca acqua, ed alla soluzione, si unisce del *Carbonato d'ammoniaca*, quanto fa d'uopo a precipitare il carbonato litico, che appena è solubile. — Questo puossi lavare a poco a poco, asciugare,e serbare per gli usi.

Caratteri — Polvere bianca, leggiera, fusibile al calor rosso, effervescente con gli acidi, solubile nell' acqua in proporzione di 1 parte per 100. — Il liquido che ne risulta è alcalino.

Caratteri generali dei Sali di Litina

Parecchi sono deliquescenti — Quasi tutti facilmente fusibili — Destano sapore salino, bruciante. — Scaldati sulla foglia di platino, questo metallo erodono rapidamente — Ancora, coloriscono le flamme in porpora, la soda ostando peraltro in parte allo effetto.

Le lor soluzioni sono per questo caratteristiche, che sono precipitate dal carbonato di potassa, ed il precipitato *è solubile* in un eccesso d' acqua, specialmente se calda — Non così, se fosse o calce, o stronziana, o barite, o piombo etc: etc: — Il *Fosfato litinico* è poco solubile, ma sciolgonlo bene le soluzioni ammoniacali. — Del resto i sali solubili del litio:

Non sono precipitati { **Dai Bicloruro platinico** / **Dall'Acido tartarico — o Percloruro** / **Dal Metantimoniato potassico**

e non formano doppio sale (o allume) col solfato d'allumina.

Il litio può separarsi quantitativamente dal *potassio* mediante il cloruro platinico, — può separarsi dal *sodio*, riducendo tutto in cloruro. — Ora, dei due cloruri quello litinico solo è solubile in un miscuglio d'etere, e d'alcool anidro.

Del resto valutasi il litio ridotto in solfato, o in cloruro o in carbonato. — Non havvi bisolfato litinico.

Composizione

Il Solfato			Il Carbonato	
Acido solforico	P: 68,75	100	Acido carbonico.	P: 54,72
Litina. . .	» 31,25		Litina. . . .	» 45,28

Il Cloruro litinico consta di P: 22,42 di Litio, e 77,58 di Cloro

Il Fosfato basico consta di » 28,79 di Litina, e 71,21 d' Acido

Questo fosfato si scioglie in P: 2539 d'acqua, ed in 3920 in quella ammoniacale. A + 100 si disidrata completamente.

Il *Carbonato litinico* può calcinarsi a rosso, e fondersi senza scomposizione. — L'acqua fredda ne scioglie pochissimo. — Come *Cloruro* il litio si valuta talvolta, ma inesattamente. — Questo sale è volatile, e se è umido si decompone come il cloruro magnesico.

RADICALE AZOTO — E AZOTIFERI

L'Ammoniaca — L'Acido azotico — I Sali ammonici — Gli Azotati

L'AZOTO GAS. — Simbolo Az ovvero N — Peso atomico 14.

Componente per $^4/_5$ l'aria atmosferica.

Densità rapporto all'Idrogeno.	1 =	14, —
Idem rapporto all'aria	1 =	0,972
Peso di 1 Litro a 0 temp: e 0,76 pr: .	Grammi	1,263

L'azoto non si combina direttamente all' idrogeno; in presenza di un alcali si combina a rosso col carbonio ingenerando cianogeno, e conseguentemente un cianuro. Questa reazione è utilizzata per riconoscere se una sostanza organica contiene azoto. — Infatti, basta scaldare una piccola quantità della sostanza proposta bene asciutta con un frammento di potassio metallico in un tubetto da saggi, e quindi sciogliere il prodotto nell'acqua perchè poi mescolandovi un sale ferroso-ferrico, e dell' acido cloroidrico, veggasi prodotta la colorazione caratteristica del blù di Prussia.

Ancora può constatarsi la presenza dell'azoto in una data sostanza organica, riscaldandola con della potassa caustica. — Se la sostanza è azotata svolgerassi della ammoniaca gas, riconoscibilissima all' odore, ai fumi bianchi densi che produce a contatto di una bacchetta bagnata d'acido acetico, all'arrossamento della carta di curcuma etc:

1 *Vol: d'acqua a temp:* 19 *scioglie d'azoto V:* 0,01515

1 *Vol: d'alcool a temp:* 0 *scioglie d'azoto V:* 0,12630

L'azoto è triatomico ed anco pentatomico.

I suoi più importanti composti relativamente allo argomento che ci occupa sono:

L'Acido azotico e gli Azotati . = $Az\,O^3\,H - Az\,O^3\,M'$
L'Ipoazotido, e l'Anidride azotosa = $Az\,O^2$ e $Az^2\,O^3$
L'Ammoniaca — L'Amide . . = $Az\,H^3$ e $Az\,H^2$

L' *Ossido nitrico* = $Az\,O$ è gas incoloro che ha la proprietà veramente caratteristica di produrre vapori rossi a contatto dell' aria atmosferica, o dell'ossigeno. — Svolgesi per l' azione di alcuni metalli (il rame per esempio) sull' acido azotico.

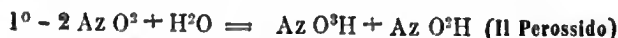


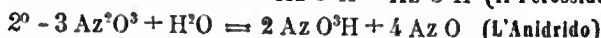
$$8\,Az\,HO^3 + 3\,Cu = 3\,Az^2Cu\,O^6 + 4\,H^2O + 2\,Az\,O$$

Assorbono questo gas i sali ferrosi la soluzione dei quali diventa bruna per la più piccola quantità d'ossido azotico che vi reagisca. Tal proprietà si utilizza per separare l' acido azotico dagli altri gas, e vale ancora analiticamente a far riconoscere le più piccole quantità di acido azotico o di azotati. — Ancora è assorbito dall'acido

azotico concentrato, il quale si colora per esso in azzurro, in verde ed in giallo, secondo le quantità.

Il *Perossido di azoto* (Acido iponitrico) $=$ Az O^2, come altresì lo anidrido nitroso $=$ Az^2O^3 sono gas di color giallo o rosso-bruno che si ingenerano pel contatto dell' ossido nitrico con l' ossigeno, e per la scomposizione di molti azotati. — A contatto dell' acqua si discolorano e si scompongono.


1° - $2\,Az\,O^2 + H^2O = Az\,O^3H + Az\,O^2H$ (Il Perossido)


2° - $3\,Az^2O^3 + H^2O = 2\,Az\,O^3H + 4\,Az\,O$ (L'Anidrido)

I vapori rossi dell' acido azotico fumante sono costituiti dai sopracitati gas cioè, perossido di azoto ed anidrido nitroso.

L'Acido azotoso e gli Azotiti (Az O^2 H) (Az O^2 M)

L' acido puro non puossi ottenere. — Gli azotiti che ingenera sono tutti solubili nell' acqua.

Il Solfido idrico li decompone, e formansi solfuri.

L' Acido azotico o solforico ne svolgono vapori rossi.

Il Permanganato di potassio ne è discolorato in liquidi acidi.

Il Bicromato potassico (soluzione) diventa verde.

A contatto dei sali ferrosi, *anco senza alcuna aggiunta d' Acido,* tutti gli azotiti producono un color bruno. — Non così gli azotati i quali soltanto quando si acidulano con acido solforico concentrato manifestano tal reazione sopra i sali ferrosi.

Il *Cloruro d' oro* ed i *Sali mercuriosi* scompongonsi a contatto degli azotiti, ripristinandosi l'oro metallico, e nel secondo caso il mercurio grigio polverulento.

Facendo bollire insieme una soluzione acquosa di un qualsivoglia azotito con del cloruro d' ammonio havvi scomposizione. — Formasi dell' acqua, e se ne sviluppa l' azoto Az O^2Az H^4 $= Az^2 + 2\,H^2O$.

La *Urèa* è decomposta dall' acido nitroso, e non già dall'acido azotico, con svolgimento di azoto e di anidrido carbonico ($CH^4Az^2O + 2\,Az\,O^2H = CO^2 + Az^4 + 3\,H^2O$).

Molti composti organici azotati (per es: i proteici) tingonsi in rosso quando si scaldano con una soluzione di

mercurio contenente dello azotito. Tutti i composti organici azotati sono coloriti in giallo più o meno intenso pel contatto degli acidi azotoso ed azotico.

L'Acido azotico — e gli Azotati (1)

Esperienze varie

Reazioni analitiche. — L' acido azotico forma dei sali solubili con tutti i metalli, quindi esso non ne precipita alcuno, e non havvi reagente da cui possa essere precipitato. Dei varj metalli che esso attacca o dai quali è decomposto specialmente a caldo, lo stagno, lo antimonio, il tungsteno, ed il telluro sono i soli che producono degli ossidi insolubili nell'acido istesso. Similmente si produce una polvere bianca insolubile *(di solfato)* quando si tratta il solfuro di piombo con l'acido azotico.

Parecchi azotati sono meno solubili nell'acido azotico che non nell'acqua. Gli azotati basici insolubili, sciolgonsi agevolmente nell'acido solforico ed in un eccesso d'acido azotico. Tutti gli azotati si decompongono ad alta temperatura, producendosi generalmente ossigeno libero e composti azotosi — Scaldati con del carbone, deflagrano residuandosi in carbonati. — Misti con del cianuro potassico esplodono a caldo; e con solfo o fosforo parimente si decompongono con violenza, ed i metalloidi convertonsi in acido solforico, o fosforico, e quindi in solfati o fosfati residuali.

L'Acido cloroidrico — Reagendo sull'acido azotico o gli azotati li decompone, ed è decomposto. Il misto che ne risulta è l'*Acqua regia* la quale scioglie l'oro, e discolora la soluzione dell' indaco:

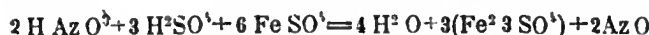

1° - $2\,H\,Az\,O^3 + 6\,H\,Cl = Az^2\,O^2\,Cl^4 + 4\,H^2\,O + Cl^2$
Acido nitrico — Ac: cloroidr: — Gas cloronitrico — Acqua — Cloro


2° - $H\,Az\,O^3 + 3\,H\,Cl = Az\,O\,Cl + 2\,H^2\,O + Cl^3$
Acido nitrico — Ac: cloroidr: — Gas cloronitroso — Acqua — Cloro

La seguente reazione è veramente caratteristica degli azotati. — Se ad una soluzione fredda di un azotato, comecchè diluitissima, si aggiungano alcuni cristallini verdi

(1) Vedi dell'Acido azotico come reagente a pag. 394-395.

di solfato ferroso, e si agitino insieme tanto che alcun poco del solfato si sciolga, e quindi si lascino cadere sul misto alcune goccie d'acido solforico concentrato, lentamente così che vadano a comporre uno strato più grave in fondo al tubo della esperienza, manifesterassi un colore rosso cupo tra l'acido ed il liquido soprastante. — Tal reazione è delicatissima e dipende dallo sviluppo dell'ossido nitrico il quale si combina col sale ferroso, mentre si forma del solfato ferrico. Lo idrogeno dell'acido solforico per un'azione ripristinente isola l'ossido nitrico dallo azotato, e quindi hassi il duplice effetto cui sopra accennammo.



$$2\,H\,Az\,O^3 + 3\,H^2SO^4 + 6\,Fe\,SO^4 = 4\,H^2\,O + 3(Fe^2\,3\,SO^4) + 2Az\,O$$

La colorazione caratteristica si accresce alcun poco per una lieve agitazione del misto, ma scomparisce affatto se si riscalda. Quando non siavi concomitanza di composti del cloro, questo esperimento può dimostrare la presenza di una esiguissima quantità di azotato (1).

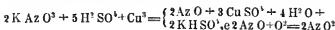
Volendo per siffatto modo constatare delle traccie di azotati per avventura esistenti nelle acque minerali, nell'acqua di pioggia, o nell'acqua che abbia traversato il terreno coltivo, occorre concentrarle, ed alcun poco alcalizzarle nel dubbio che trattisi d'acido azotico. — Il residuo della evaporazione cimenterassi appunto come dicemmo.

Se alla soluzione comecchè diluita di un azotato si aggiunga dell'acido solforico, e si tratti successivamente goccia su goccia con una soluzione solforica d'indaco, il colore di questo reagente muterassi in giallo. Questo fenomeno caratteristico della presenza degli azotati, è reso anche più evidente dall'aggiunta di alcun poco di cloruro di sodio. *(N. B. La presenza del cloro libero vale similmente a discolorare l'indaco).*

Un'altra reazione molto dimostrativa degli azotati è la seguente. — Se alla soluzione di un qualsivoglia azotato si aggiunga dell'acido solforico ed alcun poco di tornitura o di foglia di rame, ovvero ancora di solfato ferroso, ed

(1) L'acido selenioso produce una reazione consimile, ma agitando il misto se ne deposita del selenio rosso.

il misto si scaldi, svolgerassene un vapore rosso di perossido d'azoto, dipendentemente dalla seguente reazione:



$$2\,K\,Az\,O^3 + 5\,H^2\,SO^4 + Cu^3 = \begin{cases} 2\,Az\,O + 3\,Cu\,SO^4 + 4\,H^2\,O + \\ 2\,K\,H\,SO^4, \text{e } 2\,Az\,O + O^2 = 2\,Az\,O^2 \end{cases}$$

Se la quantità dello azotato fosse esiguissima, il vapore rosso potrebbe non essere visibile, ma potrebbesi dimostrarne la presenza, facendo arrivare il gas che si svolge in una soluzione di amido e di joduro potassico, nella quale contingenza, se alcuna traccia d'acido azotoso è prodotto, il colore caratteristico dello joduro d' amido manifesterassi.

Lo stesso fenomeno può effettuarsi per via secca fondendo con del bisolfato potassico un qualsivoglia azotato.

Tutti i nitrati fusi con la potassa, ed un composto organico non azotato, come per esempio lo zucchero, emettono dell'ammoniaca. *(Vedi)*

Finalmente, un liquido che contenga una piccolissima quantità d'acido azotico, muta in rosso deciso la soluzione della *brucina* nell'acido solforico.

Valutazione dell'Acido Azotico

Generalità

I modi della determinazione quantitativa dell'acido azotico, segnatamente degli azotati, sono sì varj e tanti che lungo e soverchio sarebbe esporli tutti partitamente. Ci limiteremo adunque ad accennarne allo studioso i più accertati, ed i più praticabili — Puossi determinare l'acido azotico:

1° - Per analisi volumetrica dell'acido libero;

2° - Per la sua neutralizzazione con la barite, l'ossido di piombo, o l'ammoniaca.

E trattandosi dell'acido in condizione d'azotato:

3° - Mediante la distillazione con l'acido solforico;

4° - Volumetricamente, mediante un sale ferroso;

5° - Volumetricamente trasformandolo in ammoniaca,

6° - Desumendolo dalla perdita che subiscono gli azotati a base fissa, quando si calcinano col borace fuso, o col bicromato potassico;

7° - Dal biossido d'azoto *(metodo di Crum)*.

L' Acido libero

Puossi dedurre dalla densità giusta le tavole che diemmo a pagine 396-397. — Volumetricamente, per mezzo della soluzione normale di soda, vedemmo già che:

1 C: Cub: di soluzione corrisponde a Gr: 0,054 *d'acido*

Si arrossa l'acido proposto allo esame con un poco di tintura di laccamuffa, e si procede all'analisi acidimetrica — La valutazione a peso può effettuarsi neutralizzando il liquido non contenente altro acido, tranne l'azotico, mediante l'ossido di piombo, ovvero preferibilmente assai col carbonato di barite, con l'acqua baritica, ovvero con l'ammoniaca.

Lo azotato di piombo residuale della evaporazione può disseccarsi tra + 100 e 120 gradi senza che si alteri. — P: 100 di azotato di piombo, corrispondono a p: 32,69 d'acido azotico — Dicemmo già che questo metodo non è preferibile, essendo incerta la costituzione di siffatto azotato.

Pei liquidi acidi diluitissimi, è preferibile l'uso dello idrato baritico il quale deve essere aggiunto in qualche eccesso; — poi si evapora il liquido fino a secchezza, trattasi con acqua il residuo asciutto a bagno-maria, ed hassi così tutto l'acido azotico sciolto in azotato baritico, da separarsi per filtrazione dal carbonato insolubile — Ora, puossi dedurre l'acido azotico direttamente dal peso dello azotato; ovvero dal peso del solfato baritico ottenuto mediante l'aggiunta dell'acido solforico al liquido limpidissimo. Tal metodo è di rigorosa esattezza. — 1 molec: di solfato di barite corrisponde ad 1 mol: di azotato, e questa ad 1 mol: d'acido azotico.

L'uso del carbonato di barite giova alla neutralizzazione dei liquidi assai concentrati.

Filtrasi la soluzione, si lava bene il carbonato residuale, e quindi si precipita la barite azotata in solfato, e dal peso di questo si desume quello dell'acido nitrico.

Come dicemmo, puossi operare la neutralizzazione dell'acido azotico mediante l'ammoniaca, la quale aggiunta in un qualche eccesso al liquido acido, ed il misto evaporato a secchezza fornisce l'acido in azotato che puossi asciugare tra + 115 e + 120.

Senza tema d'errore, P: 100 di azotato ammonico corrispondono a P: 76,18 d'acido nitrico anidro.

L'Acido azotico combinato

Azotati. . — Da parecchi di questi sali puossi dedurre l'acido azotico trasformandolo in azotato baritico mediante il carbonato di barite adoperato in eccesso, e valutando poi il già contenuto acido in solfato baritico. Si adattano a questo modo d'analisi gli azotati di nickel, di cobalto, di ferro, di manganese, di zinco, d'alluminio e di cromo.

Per converso, parecchi azotati ad ossido non solubile in un eccesso di potassa o di soda, possono precipitarsi mediante una soluzione alcalina normale in quantità eccedente ma definita, per valutare poi alcalimetricamente la differenza che passa tra il titolo primitivo della soluzione alcalina, e quello residuale dopo la precipitazione compiuta — Evidentemente, la quantità dell'alcali neutralizzato o scomparso, rappresenta per equivalenza la quantità dell'acido azotico contenuto.

Gli azotati di tutti quei metalli i quali sono precipitabili dall'idrogeno solforato, possono infatti venir decomposti da tal reagente non troppo in eccesso. Si separa il solfuro metallico, si neutralizza il liquido con la barite, e si evapora a libero contatto dell'aria. Quel che rimane è azotato baritico misto ad alcun poco di solfato che per filtrazione si separa. Dallo azotato dedurrassi l'acido azotico direttamente, ovvero per equivalenza del solfato baritico che può resultare da esso.

P: 233 *di Solfato baritico equiv: a* P: 261 *Azotato.*
P: 261 *di Azotato equiv: a* P: 63 *d'acido nitrico* AzO^3H

Gli azotati alcalini possono similmente venir convertiti in solfati o cloruri residuali, e dal peso loro si può dedurre per equivalenza l' acido già contenuto.

Dicemmo che talora si analizzano gli azotati mediante la fusione praticata col *Bicromato di potassa*, o col *Borace*, ed aggiungiamo con l'*Acido silicico*. — Il borace fuso, e cioè affatto deacquificato mescolerassi nella proporzione di 3 parti per una dello azotato alcalino da analizzare. — Del bicromato bastano soltanto 2 p. — Per esempio se abbiasi ad applicare un tale procedimento all' analisi di un saggio di *Nitro*, questo farassi fondere a moderata temperatura, e quindi avendolo polverizzato, asciugherassi anco una volta prima di pesarlo. — D'altra parte si scalderà dentro un crogiuolo di platino del quarzo in polvere, o del borace o del bicromato, e dell'uno o dell' altro di questi fondenti aggiungerassi il peso multiplo sopra indicato a grammi 0,5 del proposto azotato alcalino ridotto in polvere. Constatato il peso complessivo del misto secco, si esporrà per circa mezz'ora dentro un crogiuolo coperto a calor rosso appena incipiente. La perdita di peso subìta dal misto dopo il raffreddamento, rappresenta l' acido azotico. Non portano impedimento alla esattezza del resultato, nè i solfati, nè i cloruri alcalini, i quali non sono decomposti alla temperatura sovraccennata. Tal modo d' analisi degli azotati alcalini e di quelli alcalino-terrosi è improntato di rigorosa esattezza. Ottengonsi infatti (per es:) invece di p: 53,41 di acido p: 53,35; 53,39; 53,49; 53,41 p: 100 di nitro puro:

Metodo della distillazione

In condizioni opportune questo processo conduce ad esattissimi resultamenti, e può dirsi generalmente applicabile all' analisi di tutti gli azotati, e segnatamente di quelli alcalini, non importa se contenenti pur dei cloruri.

Si pone in pratica decomponendo con l' acido solforico lo azotato proposto, in una piccolissima storta. — La quale debbe avere il collo assottigliato verso la sua estremità, e piegato ad angolo così che la sua punta entri in un piccolo apparecchio a palle, contenente una solu-

zione normale di soda caustica. Le proporzioni convenienti allo effetto si dell' acido come dello azotato sono le seguenti, cioè:

Acido Solforico concentrato. . . .	*C: C.*	5
Acqua distillata	»	10
Del proposto Azotato	*Gram:*	1

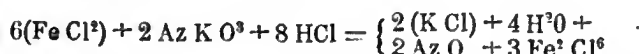
Porrassi la stortina immersa in un bagno di sabbia fin presso al collo, e si scalderà verso i gradi + 170 durando nell' opera fintantochè liquido stilla Non debbesi oltrepassare la temperatura accennata, affinchè traccia alcuna d' acido solforico non passi alla distillazione insieme all' acido nitrico. — Un altra precauzione è quella di porre a contatto dello azotato, l' acido solforico diluito ma *freddo.* Un termometro immerso nel bagno di sabbia serve di guida per la temperatura, la quale se giunga a + 190 gr: provoca il passaggio di alcuna traccia d'acido solforico nell' acido azotico.

Un perfezionamento di questo metodo consiste nel procurare che la distillazione (la quale nelle condizioni accennate può durare circa 3 ore) sia coadiuvata in qualche modo dal vuoto. Infatti, dato che le parti del piccolo apparecchio come sopra accennato, sieno poste in comunicazione ermetica, e che la estremità assottigliata della storta penetri bene oltre nello apparecchio a palle, o nella capacità di un palloncino, si introdurranno per la tubulatura della storta l' acido e l' acqua misti, e tanto il liquido alcalino che l' acido si faranno bollire quanto fa d'uopo, perchè l' aria dell' apparecchio sia eliminata. A tal punto si introdurrà nella storta lo azotato previamente pesato e contenuto dentro un tubetto di vetro, chiuderassi immediatamente la tubulatura, ed anco si cesserà dal riscaldare l' acido e l' alcali, o si porrà la storta a bagno-maria, procurando di raffreddare accuratamente il piccolo recipiente. — Operando in tal guisa non havvi mai traccia d' acido solforico nell' acido azotico distillato. Ora, se adoperammo una quantità ben definita di soluzione normale alcalina, il compimento della operazione riducesi a valutare la quantità dell'alcali non neutralizzata dall' acido azotico.

L'Acido azotico mediante un Sale ferroso

Metodo di Pelouze

Questo procedimento si fonda sopra l'azione perclorurante che l'acido azotico esercita sopra il cloruro ferroso in presenza dell'acido cloroidrico. — L'acido azotico in tali condizioni è scomposto e svolgesi come biossido, mentre una quantità di cloruro ferroso esattamente proporzionale all'acido azotico, convertesi in percloruro. — Noi vedemmo già come in una soluzione mista di sale ferroso e ferrico, possa valutarsi il primo, cioè il sale ferroso, che nel caso nostro è una quantità residuale della trasformazione.



$$6(Fe\,Cl^2) + 2\,Az\,K\,O^3 + 8\,HCl = \begin{cases} 2\,(K\,Cl) + 4\,H^2O + \\ 2\,Az\,O \;\; + 3\,Fe^2\,Cl^6 \end{cases}$$

La valutazione del sale ferroso residuale può effettuarsi mediante il permanganato di potassa, ovvero mediante il cloruro stagnoso.

Il solo inconveniente di questo metodo è quello della facile superossidazione del sale ferroso, indipendentemente dall'acido azotico. — Del resto puossi praticare nel seguente modo:

Introdurransi dentro un piccolo matraccio:

Filo di ferro da clavicembalo	*Gram.*	2
Acido cloroidrico puro	*C: C:*	100

e scalderassi fintantochè il ferro sia totalmente disciolto, o dopo ciò, vi si introdurrà un peso equivalente del proposto azotato, e per es: di nitrato di potassa gram: 1,202, ed a proporzione gram: (?) (1) di un qualsivoglia altro azotato. Queste quantità sono tali che gli azotati essendo per ipotesi puri, trasformerebbero completamente il cloruro ferroso in cloruro ferrico. — Pertanto, introdotto come dicemmo lo azotato nella soluzione ferrosa acida,

(1) S' intende quantità molecolari. — Se non che, P: 168 di Ferro equivalgono nel senso di quest'analisi, a P: 101 di nitro. — Ora, poichè sciogliemmo Gr. 2 di ferro, la quantità proporzionale del nitro è = 1,202.

farassi bollire, e quando il misto sia divenuto trasparente, diluirassi con acqua disaereata fino a volume di 1 litro. Non resta allora che determinare mediante il permanganato di potassa normale, la quantità del ferro tuttavia esistente in condizione di cloruro ferroso; — e questa quantità dedotta da quella corrispondente ai due grammi del ferro adoperato nella esperienza, fornirà il dato dell'acido azotico preesistente.

P: 168 di Ferro scomparso *(o percloruralo)* rappresentano p: 54 d'acido azotico anidro — Laonde segue:

$168 : 54 :: 100 : x = \frac{54}{168} = 0,3214$ — Moltiplicando il ferro scomparso dai grammi 2 per questo fattore, il prodotto rappresenta la quantità dell'acido azotico.

Se non che, la prontezza con la quale si altera la soluzione ferrosa, rende preferibile l'uso del *Cloruro stagnoso* per valutare in modo inverso l' acido azotico — Dicemmo inverso, inquantochè, adoperando il permanganato si procede per ossidazione; mentre che il cloruro stagnoso disossida, o disclorura il composto *ferrico* prodotto dall'azione dell'acido nitrico sopra la sua soluzione. (*V: a pag. 1054*). — Diamo un esempio del saggio analitico supponendo di avere disciolto:

Solfato ferroso puro.	*Gram:* 100
Acido cloroidrico a 1,10 . . .	*C: C:* 500

La piccola quantità di perossido di ferro per avventura esistente in tal soluzione dovrebbesi determinare mediante il cloruro stagnoso, secondo quanto fu detto. *(pag. 1072)*. Ora, lo azotato pesato, o la sua soluzione misurata, si unisce a 50 C: C:, (ovvero una maggiore o minor quantità definita) della soluzione ferrosa, operando dentro un matraccio a lungo collo, munito di un turacciolo pel quale si fanno passare due tubi. — L'uno di questi si pone in comunicazione con un piccolo apparecchio da cui si svolge del gas carbonico, e l'altro tubo si destina alla uscita del gas. — Espulsa l'aria del tutto, riscalderassi il misto fino alla ebollizione affinchè l'ossido azotico sia eliminato. Torrassi quindi il tubo del gas, lavandolo per entro il matraccio, e la soluzione ferrica verrà ana-

lizzata mediante il cloruro stagnoso normale. — Il ferro che già era in condizione di solfato ferroso, si è convertito in sale ferrico proporzionatamente all'acido azotico dello azotato, e quindi il reagente stagnoso serve a determinare la quantità del sale ferroso residuale. Puossi immediatamente procedere a questa determinazione del ferro, essendo la soluzione tuttavia calda, ma non si potrebbe compiere lo esperimento col reagente jodico per conoscere lo eccesso del cloruro stagnoso in liquidi caldi — Peraltro, dovrebbesi rinnovare la corrente del gas carbonico mentre che il liquido si raffredda — Ecco un esempio numerico del proposto saggio — Supponiamo che una soluzione di percloruro di ferro abbia previamente servito a graduare il reagente stagnoso, siccome appresso:

a - *Soluzione di Percloruro di ferro.* .	*C: C:* 10
Ferro contenuto	*Gram:* 0,215075
Soluzione stagnosa occorsa . . .	*C: C:* 25,65
Equiv: ad acido azotico anidro. .	*Gram:* 0,069134

D'altra parte, pel caso speciale:

b - 50 C: C: della soluzione acida di solfato ferroso, analizzata con la soluzione stagnosa per determinarne il perossido di ferro eventuale, vollero C: C: 0,24.

c - 1 C: C: della soluzione stagnosa = 3,3 di soluzione jodica.

d - Gram: 0,2177 di puro Azotato di potassa fu fatto bollire nel modo descritto con 50 C: C: del solfato ferroso acido sopraindicato, ed occorsero quindi al discoloramento 45,03 C: C: della soluzione stagnosa; e per lo eccesso di questa occorsero C: C: 4,7 di jodio normale — Pertanto, 4,7 di soluzione jodica corrispondono a 1,42 di cloruro stagnoso. D'altra parte il perossido della soluzione del solfato trovossi corrispondere a 0,24, che uniti insieme sono = 1,66.

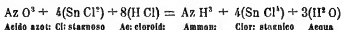
$$45,03 - 1,66 = 43,37 \text{ e quindi}$$
$$25,65 : 0,0691 :: 43,37 : x = 0,1169$$

invece di 0,1163, ovvero 53,69 per 100 invece di 53,41 cioè gram: 0,2177 d'azotato potassico = Gram: 0,1163 d'acido

azotico anidro (*teoricam:*) e trovato per esperienza grammi 0,1169.

Cloruro stagnoso — Acido azotico ed Acido cloroidrico

Acido azotico in Ammoniaca — Sotto certe influenze riduttrici, l'acido azotico può essere trasformato in ammoniaca, e tal proprietà dà luogo a varj modi di valutazione analitica — ecco la reazione:



$$Az\,O^3 + 4(Sn\,Cl^2) + 8(H\,Cl) = Az\,H^3 + 4(Sn\,Cl^4) + 3(H^2\,O)$$

Acido azot: Cl: stagnoso Ac: cloroid: Ammon: Clor: stagnico Acqua

La reazione compiesi a + 170 in un tubo chiuso ermeticamente. Introdottavi una quantità determinata di cloruro stagnoso, questo dopo la reazione è diminuito a proporzione dell'acido azotico — La quantità residuale valutasi poi mediante lo jodio, o mediante il bicromato potassico:

$$K^2Cr^2O^7 + 3(SnCl^2) + 8(HCl) = Cr^2O^3 + 3(SnCl^4) + 4(H^2O) + 2(KCl)$$

L'ammoniaca come sopra formata, potrebbesi valutare nei modi che descriveremo in appresso, e dedurre da quella la quantità dell'acido azotico.

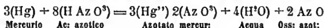
Metodo di Crum

Esercizio volumetrico

Questo elegante procedimento d' analisi si fonda sui fatti ben noti:

1° - Della scomposizione degli azotati mediante l'ac: solforico;

2° - Sulla scomposizione dell'acido azotico mediante il mercurio.



$$3(Hg) + 8(H\,Az\,O^3) = 3(Hg'')\,2(Az\,O^3) + 4(H^2O) + 2\,Az\,O$$

Mercurio Ac: azotico Azotato mercur: Acqua Oss: azot:

L'ossido nitrico gas è dunque il prodotto, dal volume dal quale deducesi la quantità dello azotato scomposto. La esperienza debbe essere condotta nel modo seguente:

Abbiasi un tubo cilindrico della lunghezza di circa 20 centimetri, aperto dall' uno dei capi, e terminato dall' altro (il superiore) da un piccolo imbuto costruito sul tubo istesso, e munito di una chiavetta di vetro. — Questa chiavetta separa al bisogno le due capacità dell'imbuto istesso, e del tubo.

La pratica della operazione consiste nell' introdurre una determinata quantità dello azotato da analizzare dentro il cilindro, in cui già sia posto dell'acido solforico concentrato e del mercurio, operando sulla tinozzetta a mercurio. — Agitando insieme questi materiali, lo azotato è scomposto, l'acido azotico reagendo sul mercurio si risolve in ossido nitrico, e questo raccogliesi sulla parte superiore del tubo in forma gassosa. — L' imbuto serve ad introdurre al momento opportuno la soluzione dello azotato dentro il tubo già contenente l' acido solforico sul mercurio. — Lo esperimento può instituirsi sopra 1 decigrammo di azotato di potassa, a mo' d' esempio, ovvero sopra 2 cent: cub: di una soluzione fatta con 1 p: di nitro, e 20 d'acqua; ovvero può il subbietto della esperienza consistere nel residuo della evaporazione di un'acqua di pozzo, nella quale vuolsi determinare la proporzione degli azotati per avventura ivi esistenti. — Pertanto, se il prodotto è solido scioglierassi in poca acqua, e se è in soluzione concentrata potrà venire introdotta direttamente nel tubo, al momento opportuno. Se non che, fa d'uopo che tal soluzione sia scevra di cloruri, lo che non è ovvio; e per eliminarne ogni traccia debbesi nel caso di lor presenza, trattare la soluzione proposta con un lieve eccesso di solfato d'argento, filtrare, ed evaporare il liquido fino a scarso volume. — Così preparata può la soluzione assoggettarsi allo esperimento nel modo che appresso:

1º - Empiesi di mercurio sul bagno metallico il tubo chiuso superiormente;

2º - Si versa la soluzione concentrata dello azotato nel piccolo imbuto, ed aprendo cautamente la chiavetta, si procura che mentre il mercurio grado a grado discende, la soluzione lo sostituisca occupando la parte superiore del tubo, senza che aria vi si frammischi. — Operando nello stesso modo, si laverà con poca acqua l' imbuto, così che tutta la soluzione azotica sia raccolta nel tubo, e chiuderassi novellamente;

3º - Si introdurrà finalmente dell' acido solforico concentrato e puro, 3 volte circa il volume della soluzione azoti-

ca, nell' imbuto, e nella stessa guisa si procurerà che discenda nel tubo-laboratorio, in cui si mescola al liquido che è subbietto dello esperimento. — Non è da temere che tosto avvenga la scomposizione dello azotato, e che si disperda dell'ossido nitrico. — Solo debbe evitarsi che dell'aria si introduca pure nel tubo consecutivamente ai liquidi, lo che se pure avvenisse potrebbe lo inconveniente annullarsi, spingendo il tubo più in basso nel bagno, e cautamente aprendo la chiavetta dello imbutino, — l'aria spinta dal basso in alto esce completamente dallo apparecchio. — Chiusa la chiavetta, torrassi il tubo dal bagno, chiudendone fortemente lo inferiore orifizio col pollice, e agiterassi il misto finchè si senta lo effetto di una forte pressione che si è stabilita nel tubo. — Ora, se questo sia ridotto verticalmente la interna pressione spingerà il mercurio che si trova a contatto del pollice ad uscir fuori in minuti zampilli, e questo appunto si procura che avvenga cedendo alla tensione per modo che ben se n'esca una certa quantità del mercurio, senza che bolla d'aria entri nel tubo L' ossido nitrico si raccoglie tutto alla superiore parte dello apparecchio, e lo esperimento in 2, o 3 minuti è compiuto, tanto che non resta che travasare l'ossido gas in un tubo graduato, se già non lo sia quello col quale si opera, e misurarlo tenendo conto della pressione, della temperatura etc. *(Vedi)*. L' ossido nitrico occupa esattamente un volume doppio dell' azoto che esso contiene; così, dato che lo esperimento nostro cadesse sopra il prodotto della evaporazione di 600 cent: cub: d'acqua, il volume dell' ossido rappresenterebbe lo azoto di 1000 cent: cub:

Ora { *(C: C:* 50 *di ossido* = 100 *C: C: di azoto)*
1 *Litro di* H *pesa (come unità)* = 0,8960
1 *Litro di* Az *pesa* (14 *volte*) *più* = 1,2544 }

P: 101 *di Azotato potassico contengono* P: 14 *di Azoto*
» 13,84 *di Azoto corrispondono a* » 100 *di Nitro*

Azotati come Carbonati — Processo alcalimetrico

Esercizio

Ricordiamo che quando si scaldano insieme un azotato alcalino, con del carbone, o una sostanza atta a fornirne, lo azotato è scomposto, e riducesi in carbonato. Valutando questo alcalimetricamente, si valuta in implicito modo l'acido azotico, o lo azotato.

La molecola dello Azotato potassico è = 101,14
La molecola dello Azotato sodico è = 85,00

Pertanto, moltiplicando per 0,10114 ; ovvero per 0,85 il numero dei centimetri cubici della soluzione normale solforica, o ossalica, occorsi nel saggio alcalimetrico, ottiensi il peso in grammi dello azotato potassico, o sodico contenuto nel sale sottoposto allo esperimento. — La pratica dell' analisi è la seguente. — Si polverizza finamente, e si asciuga bene a stufa d' aria lo azotato alcalino (di potassa, o di soda) che debbesi esaminare, e si introduce coi materiali seguenti dentro un crogiuolo di platino, cioè:

Nitro del saggio.	*Grammi*	1
Carbone puro = (Grafite di Bodrie)	»	1/4
Cloruro di sodio decomposto . . .	»	4

Scaldasi moderatamente per 20 minuti circa il crogiuolo coperto; e poichè se per avventura lo azotato contenesse solfati, questi sarebbero dal carbone ridotti in solfuri, i quali influiscono sul saggio alcalimetrico, *(Vedi alcalimetria)* così fa d' uopo cospargere sopra la massa alcun poco raffreddata, una piccola quantità di clorato potassico, e scaldare novellamente fino alla cessazione della effervescenza. — Freddato quindi il crogiuolo, tratterassi con acqua stillata e calda dentro una capsula, si filtrerà la soluzione a lavacri perfetti, e quindi procederassi sovra essa ad un saggio alcalimetrico coi precitati liquori normali solforico, o ossalico. *(Vedi).*

$CO^3K^2 = 138,29 : 2(Az\,O^3K) = 202 : : 100 : x$

Carbonato di potassa P: 100 *equivale a* P: 146,0 *di Nitro*

L'AMMONIACA GAS *(Idramida).*

Simbolo $Az\,H^3$ — La molecola = 17 $\left\{ \begin{array}{l} Az = 14 \\ H^3 = 3 \end{array} \right.$

Volumi 4 *gas condens: in* 2 *Densità* 0,589575
Litri 1 *gas a* 0 *temp: e* 0,76 *pr:* = *Gr:* 0,765500

(Vedi per l'Ammoniaca liquida, o la soluzione del gas a pag: 424 e seg.).

L'ammoniaca esiste nell'aria atmosferica, nel terreno coltivo, nelle acque varie, nel succo delle piante etc: In condizione salina ammettesi la formazione del radicale $Az\,H^4$ *(l'Ammonio)* monoatomico, isomorfo col potassio — così analogicamente simboleggiamo:

Il Cloruro potass: = $K\,Cl$ — Il Cloruro ammon: = $Az\,H^4\,Cl$
Il Solfato potassico = K^2SO^4 — Il Solfato ammon: = $(Az\,H^4)^2SO^4$

L'ammoniaca gas sciogliendosi nell'acqua produce probabilmente l'idrato = $Az\,H^4,OH$ ovvero $Am\,HO$, analogo all'idrato potassico $K\,OH$. — La soluzione reagisce potentemente alcalina, e neutralizza gli acidi ingenerando i sali ammonici, dei quali registriamo le reazioni meglio caratteristiche.

Esperienze varie

1° - Qualunque sale ammonico trattisi specialmente a caldo con idrato di calce, con potassa, o con soda, o barite, emette gas ammoniaco, invisibile, ma riconoscibilissimo:

a - Per l'odore affatto caratteristico;

b - Perchè ripristina i colori arrossati dagli acidi;

c - Pei fumi densi che forma coi vapori dell'acido $H\,Cl$;

d - Per l'azione che esercita sulle carte preparate o con lo azotato mercurioso *(che macchia in nero)* o col solfato rameico *(in azzurro)* o col solfato di manganese *(in bruno)*.

Il *Bicloruro mercurico* precipita in bianco per opera dei sali ammonici comecchè lievemente alcalini — Ora,

se l'ammoniaca è versata sulla soluzione mercurica formasi un doppio cloruro di mercurio e d'ammonio = (Az H^2 Hg Cl^2 Hg Cl^2) = P: 76,55 di mercurio p: 100. Se per converso si affonde il cloruro mercurico nella soluzione ammoniacale, il *precipitato bianco* che ottiensi, deriva dalla reazione:



$$\underset{\text{Clor: merc:}}{Hg\,Cl^2} + \underset{\text{Ammoniaca}}{2(Az\,H^4\,HO)} = \underset{\text{Precip: bianc:}}{Az\,H^2\,Hg\,Cl} + \underset{\text{Clor: amm:}}{Az\,H^4\,Cl} + \underset{\text{Acqua}}{2(H^2\,O)}$$

Aggiungendo un poco di potassa, o di soda ad un miscuglio di cloruro mercurico, e di cloruro ammonico, ottiensi:

Il doppio cloruro (Az H^2 Hg Cl, Az H^4 Cl)= Hg p: 65,57 p: %

Una soluzione alquanto alcalina di *Joduro di mercurio rosso* nello joduro potassico, versata nella soluzione comecchè diluita di un sale ammonico, o dell'ammoniaca libera, subitamente determina una colorazione bruna più o meno intensa, caratteristica (1).

Il *Fosfomolibdato di soda* produce nelle soluzioni ammoniche un precipitato giallo solubile negli alcali, e negli acidi organici, non volatili.

L'*Acido tartarico* precipita le soluzioni non troppo diluite dei sali ammonici, in modo non guari dissimile a quello che si verifica coi sali potassici — Il bitartrato ammonico = (Az H^4 H C^4 H^4 O^6) poco solubile, si separa più agevolmente assai per lo scotimento del liquido misto. — Ora, il bitartrato potassico lascia per calcinazione un residuo alcalino; non punto così quello ammonico.

Il *Cloruro platinico* versato nella soluzione di un sale ammonico, previa l'aggiunta di una goccia o meno di acido cloroidrico, subitamente, (e in specie agitando il misto) vi provoca la formazione di un precipitato cri-

(1) La soluzione sopranotata nomasi il *Reattivo di Nessler*, e si ottiene preferibilmente aggiungendo dello joduro di potassio ad una soluzione di cloruro mercurico, fintantochè il precipitato rosso che in principio si forma, sciolgasi affatto — Quindi si versa nel liquido misto alcun poco di potassa caustica, e si utilizza come reagente il liquido limpidissimo — Il prodotto che formasi a contatto coi sali ammonici è = Hg^4Az I + 2 H^2O. Fanno impedimento alla reazione caratteristica i solfuri ed i cianuri alcalini.

stallino ottaedrico di color giallo più chiaro di quello potassico ed $= Pt Cl^2 2(Az H^4Cl)$. (*Vedi in appresso*).

Sali ammonici

Generalità

Dei sali ammonici, parte scompongonsi pel calore e parte si dissipano indecomposti. — I sali ad acido fisso perdono l'ammoniaca e rimane l'acido, per es: fosforico, borico etc:. — Il solfato, lo azotato, l'arseniato, il carbonato etc: si volatilizzano, e nel tempo istesso parzialmente si decompongono; — il cloruro, lo joduro ammonici si dissipano non decomposti — Commisti a del nitro si decompongono e si volatilizzano tutti anco a moderata temperatura. — La lor soluzione nell'alcool arde con fiamma azzurra, o violetta, — ma se vi si aggiunga una piccola quantità di un sale di sodio, la fiamma farassi gialla.

Ammoniaca — Valutazioni quantitative

Generalità

L'ammoniaca valutasi per quantità in peso, deducendola:

a - **Dal Cloruro, o Cloroidrato ammonico;**

b - **Dal Cloruro doppio d'Ammonio e di Platino;**

c - **Volumetricamente per sviluppo e condensazione.**

I composti ammonici sono per lo più solubili, e conseguentemente si prestano all'uno o all'altro di questi modi d'analisi — quelli che non sono solubili, sono radicalmente scomposti dall'idrato di calce, dalla potassa, o simili, e quindi operando in apparecchi opportuni, l'ammoniaca svolta fassi condensare nell'acido cloroidrico diluito, e da questo liquido ottiensi per evaporazione in cloruro come residuo; — ovvero, se l'acido è graduato, valutasi l'ammoniaca volumetricamente; — ovvero si precipita in doppio cloruro.

a - *Come cloruro* — Puossi ridurre in cloruro una soluzione acquosa dell'ammoniaca, o di carbonato, o di solfidrato ammonico — Basta soprassaturare la soluzione con

acido cloroidrico, filtrare nel caso del solfuro d'ammonio, ed evaporare a bagno-maria fino a residuo salino — Un eccesso d'acido cloroidrico non influisce sulla esattezza dei resultati. — Il cloruro d'ammonio asciutto a + 100 gradi è anidro, e puossi riguardare composto nel modo seguente:

Ammonio			Ammoniaca		
$Az\ H^4$	18,00	33,67	$Az\ H^3$	17,00	31,80
Cl	35,50	66,33	Cl H	36,46	68,20

Il cloruro d'ammonio si scioglie agevolmente nell'acqua, poco nell'alcool. — È inalterabile all'aria. — È volatile a temperatura ben superiore a + 100.

P: 100 *d'Ammoniaca* ($Az\ H^3$) *contengono* P: 82,35 *di Azoto*

b - Cloruro doppio d'Ammonio e di Platino

Può precipitarsi l'ammoniaca mediante il reattivo platinico, comecchè essa si trovi allo stato

1° - d'Ammoniaca libera salificabile da Ch H

2° - di Cloroidrato d'ammonio — Cloruro ammonico

3° - di Solfato, Azotato — Fosfato etc:

L'ammoniaca o il carbonato si satura con acido cloroidrico — il solfato, il fosfato etc: prestansi a questo modo di precipitazione, inquantochè i composti platinici derivanti dalla loro scomposizione, sciolgonsi bene nell'alcool etereo col quale debbesi poi trattare il precipitato. — Il quale si forma tosto in liquidi alquanto concentrati; ma comunque sia, debbonsi evaporare dopo l'aggiunta del reagente platinico, osservando in tutto le cautele che già descrivemmo parlando della precipitazione del potassio in siffatto modo. *(Vedi preced:)*. — L'alcool dei lavacri come dicemmo debbe essere alcun poco etereo. — Dal peso del doppio cloruro asciutto a + 100 dedurrassi implicitamente l'ammonio, o l'ammoniaca.

P: 100 *di doppio Cloruro* = P: 7,62 *d'Ammoniaca*

(Vedi quanto già ne dicemmo a pagine 895-896).

La scomposizione radicale del sale ($Pt Cl^4$ $2 Az H^4 Cl$), mediante il riscaldamento conviene, trattandosi di piccolissime quantità per le quali la variabilità del peso del filtro potrebbe indurre in errore; per le altre, la valutaziane è diretta, cioè si deduce dal peso del sale asciutto a + 100.

c - L' Ammoniaca per svolgimento

Tutti i composti ammonici posti nell' acqua, e misti con idrato di calce, o di potassa. e scaldati moderata mente, danno sviluppata la totalità dell' ammoniaca. — La quale fassi condensare in una soluzione normale acida, ovvero semplicemente nell' acido cloroidrico diluito, per cui la valutazione è ridotta :

o ad un' analisi volumetrica ;

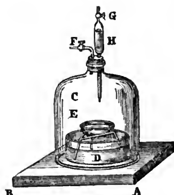
o ad una determinazione del Cloruro residuale.

Il composto ammonico pesato porrassi dentro un tubetto di vetro, e questo introdurrassi per la tubulatura smerigliata dentro una piccola storta, in cui già sia stata posta una soluzione di p: 1 di potassa, o di soda in p: 20 d' acqua. — Il collo della storta sia alquanto affilato, e curvato, così da adattarvi un tubo a palle o alla Warrantrapp. — In questo è posto l'acido cloroidrico, il quale assorbe tutto il gas ammonico che un lieve riscaldamento della storta presto svolge del tutto. — L'analisi è quindi ridotta come dicemmo a valutare il cloruro ammonico, residuale della evaporazione. *(Vedi pagina 1247)* ovvero alla precipitazione dell'ammoniaca cloro-platinato. *(Vedi).*

Un modo assai sicuro di valutare l'ammoniaca da un composto salino è quello che può praticarsi mediante lo apparecchio qui disegnato. — Fondasi tal modo:

1° - Sulla eliminazione dell' ammoniaca dal composto, mediante la potassa caustica alla temperatura ordinaria, ed in uno spazio chiuso.

2° - Sul suo assorbimento lento, continuo, e completo mediante una soluzione acida normale posta là presso.



E - Capsula in cui è posta la soluzione, o il composto ammoniacale. — La capsula è sostenuta mediante un trepiedi di vetro.

A B - È il piano con un incavo circolare in cui è posto del mercurio per la chiusura dell'apparecchio. — Gli orli della campana C si adattano a tale incavo.

H - È la pipetta nella quale è posta la soluzione potassica.

F - È una piccola cannella per l' uscita dell' aria.

Infatti, posta la soluzione, o il composto ammoniacale nella capsuletta, si aspira un poco dell' aria della campana dal tubo F e quindi si chiude. — Parte del mercurio sale per gli orli della campana istessa, e quindi allorchè si apre la pipetta H, la soluzione potassica scende senza difficoltà sul composto ammonico e lo decompone. — Chiudesi poscia, e si abbandona lo apparecchio per 24 ore a se stesso. — L'ammoniaca svolta è totalmente assorbita, e se ponemmo dell' acido normale nel recipiente D, potrassi valutare la quantità dell'alcali dalla diminuzione dei gradi subìta dall'acido (*solforico*, o *azotico*, o *ossalico normali*) servendosi all'uopo della soda caustica.

Puossi egregiamente in tal guisa determinare l'ammoniaca salificata (non già l'azoto) dall'orina, dai concimi, dal tabacco in polvere etc.

L' Ammoniaca volumetricamente

Esercizio

Il caso che può presentarsi per l'applicazione di questo processo è quello di una soluzione acquosa di gas ammoniaco, derivante dalla scomposizione di un sale ammonico qualsivoglia, per opera della distillazione, e dell'azione

decomponente di un alcali fisso. — Dato pertanto un liquido o acquoso o alcoolico semplicemente ammoniacale, (ed è questo il caso in cui può sempre la questione essere ridotta) valuterassi l'ammoniaca disciolta, saturandola con l'acido ossalico normale (o solforico): ovvero valendosi di un modo indiretto che ci giova qui esporre.

Quando si aggiunge della potassa caustica ad un liquido contenente un sale ammoniacale e del cloruro mercurico, si ottiene un precipitato bianco che è di cloramiduro di mercurio, e solamente incomincia a separarsi dell'ossido rosso di mercurio, quando la totalità dell'ammoniaca è stata precipitata Si pone in pratica questo procedimento nel modo seguente, cioè: si scioglie

Composto ammoniacale.	P:	1
Acqua distillata	»	600
Bicloruro di mercurio	»	12

Fassi bollire e vi si versa una soluzione graduata di potassa caustica, resultante da gram: 2 di idrato = KHO per 10 C: C: d'acqua, fino a che si vegga divenir rosso il precipitato.

1 *Cent: Cub: di soluzione potassica è* = 0,02 *d'Ammoniaca*

La densità di una soluzione ammoniacale nell'acqua può immediatamente fornire il dato della contenuta ammoniaca (*V: pag. 426*). Infatti, supponiamo di avere misurato con rigorosa esattezza 10 C: C: di ammoniaca liquida, e che il loro peso sia di 9,65 gram: — L'ammoniaca pesando specificamente meno dell'acqua, la densità trovata è = 0,965, e consultando le tavole si trova che tal densità corrisponde ad Az H^3 (8,50 per $^0/_0$) (*Vedi pag. 426*). — Ora, se il volume o il peso suddetto dell'ammoniaca si colorisca con un poco di tintura di laccamuffa, e quindi precisamente si neutralizzi con l'acido normale, troverassi che occorrono di esso C: C: 49. e conseguentemente moltiplicati per 17 forniranno il dato dell'ammoniaca cercata

$$\underset{\text{Acido}}{49} \times \underset{\text{Az H}^3}{0,17} = \underset{\text{Ammoniaca}}{0,833 \text{ Gr: di Az H}^3} = \underset{\text{quant: eff: per 100}}{8,64 \text{ per } 100}$$

o parti in peso di ammoniaca effettiva. Pertanto, la densità, e l'analisi volumetrica vanno sensibilmente d'ac-

cordo (8,64 a 8,50). (*Vedi del resto la tavola degli equivalenti alcalimetrici, rispetto agli acidi normali*).

C: C: 100 Soluz: ossal: = Gr: 6,3 Acido = 1,7 Gr: d' Ammoniaca

C: C: 100 Soluz: ossal: = Gr: 6,3 Acido = 5,9 Gr: di Car: d'amm:

L' Ammoniaca delle Acque minerali

L' ammoniaca esistente per avventura nell' acqua di pioggia, o in altre naturali sorgenti, essendo in esiguissima quantità, debbesi far cadere lo esperimento sopra quantità relativamente grandi delle acque proposte (per esempio 3 litri) le quali acque in volumi o pesi determinati debbonsi distillare in una storta munita di un refrigerante, e di un recipiente nel quale è posto dell'acido cloroidrico diluito, in quantità relativamente maggiore assai di quella che l' ammoniaca potrà saturare. — Per la tubulatura della storta introdurassi in appresso una soluzione di idrato di soda, e tanto si scalderà che quasi la metà del liquido sia distillata. Non havvi dubbiezza che tutta l' ammoniaca in questo esperimento non siasi svolta, e può presumersi che quasi totalmente passi con le prime porzioni del liquido distillato. — Ora, la parte dell' analisi è ridotta all' alternativa o di un saggio volumetrico dell' acido, se questo fu adoperato normale, ed in quantità definita; — ovvero ad una evaporazione del liquido acido (*cloroidrico*) ed alla valutazione del cloruro ammonico residuale. (*Vedi precedentemente*).

Separazione dell' Ammoniaca da tutte le altre basi

Precetti generali

Tutti i composti ammoniacali prestandosi bene ad una completa decomposizione mediante la calce idrata, puossi da essi eliminare l' ammoniaca in un apparecchio distillatorio, e condensare l' alcali volatile scevro d' ogni altra base inorganica, nel modi che già descrivemmo.

Dalla potassa, e dalla soda, puossi separare precipitandola in doppio cloruro (se così vuolsi) ed il cloroplatinato di potassio e d' ammonio misti, analizzare come fu detto a Potassio *(pag. 1202)*.

Analisi delle Acque minerali

Esempio di Separazione delle precedenti basi

Tutti i procedimenti che sono stati suggeriti per l'analisi delle acque minerali sono difettivi, non conducendo l'operatore che ad una interpetrazione più o meno arbitraria, dello equilibrio chimico esistente tra i sali che mineralizzano una qualsivoglia acqua sorgiva. — Metodo migliore, comunque non sia esso pure scevro di censura scientifica, è quello di determinare partitamente uno ad uno gli elementi tutti dell'acqua minerale, per comporne in appresso mediante il calcolo le varie combinazioni, in ordine alle affinità prevalenti. — Havvi pure in ciò qualcosa di arbitrario, ma basta che nella esposizione dei resultati diasi contezza del metodo che fu tenuto.

Ordinariamente, attenendosi al processo delle determinazioni singolari e successive, si combina col calcolo il *Cloro* trovato, col sodio (*Cloruro di sodio*) ed il rimanente si unisce al calcio, comunque possa ritenersi una qualche insuscettibilità a rimanere questo sale compatibile coi solfati solubili. — Esistono dei composti salini doppi, non bene ancora studiati (e non sono rari gli esempj), i quali posseggono una solubilità, ed una compatibilità assai diversa da quella dei sali stessi isolatamente considerati.

Allo eccesso della soda, o del *Sodio* su quello che già unimmo al cloro col calcolo, si attribuisce una quantità equivalente d'acido solforico, come *Solfato di Soda*.

L'acido solforico, o quello che rimarrà nel calcolo sopra la quantità devoluta alla soda si valuterà come *Solfato di calce*.

L'acido azotico vuolsi ordinariamente considerare come *Azotato di calce*.

L'*Acido silicico* si valuta come anidrido libero.

La *Calce* e la *Magnesia* si considerano come carbonati o bicarbonati.

Noi ricordiamo anche una volta che siffatta interpretazione della composizione chimica di un'acqua minerale, è pur troppo affatto arbitraria. — Per esempio, se l'acqua abbandona un residuo che abbia una reazione

alcalina, quell'acqua conterrà del carbonato dl soda, del solfato, del cloruro, ed eziandio dello azotato sodico; la calce e la magnesia essendo totalmente in stato di carbonati.

Sarebbe pertanto desiderabile in vero, che tutti i chimici che si occupano di analisi di acque minerali adottassero un procedimento uniforme, senza del quale accordo egli è impossibile di compararne i resultamenti analitici, ed instituire dei confronti positivi tra le varie acque minerali. — Sovente infatti questo si vede, che la composizione attribuita all'acqua di una stessa sorgente è notabilmente diversa, secondo i diversi chimici che l'hanno analizzata.

A complemento di questo importante soggetto, stimiamo opportuno di esporre un metodo d'analisi quantitativa bene utilmente applicabile sempre, ma in special modo quando non si abbia a disposizione che una quantità limitata d'acqua sorgiva.

Esercizio analitico

L'acqua verrà evaporata a secchezza, ed il residuo leggermente calcinato si tratterà con acido cloroidrico; di nuovo ridurrassi quasi a secchezza, si acidulerà anche una volta, e si scioglierà nell'acqua stillata.

Quel che rimane è l'*Anidrido silicico* o la *Silice*.

Al liquido filtrato si unisce alcun poco di carbonato di barite artificiale puro, e in poltiglia, ed il misto si espone ad un moderato riscaldamento.

La *parte insolubile* resultante da questo trattamento: (A)

A - Consta di { Acido solforico o fosforico; Ferro — Alluminio (Ossidi); Carbonato di barite in eccesso

La *parte solubile* di quel trattamento: B:

B - Consta di { Cloruro di Calcio; Cloruro di Magnesio; Cloruro di Potassio e di Sodio

A - Trattando il misto complesso insolubile A con acido cloroidrico non concentrato, e caldo, quanto rimane

non è che Solfato di barite dal peso del quale dedurrassi la quantità dell'*Acido solforico*.

Il liquido cloroidrico si scaldi fino alla ebollizione, quindi vi si versi dell'acido solforico diluito, il quale elimina in solfato insolubile la totalità della barite adoperata in eccesso. — Questo solfato non si valuta.

Il liquido acido viene saturato con carbonato di soda puro, ed evaporato a secchezza. — Riprenderassi con acqua acidulata d'acido cloroidrico, alla nuova soluzione si aggiungerà dell'acido tartarico, e dell'ammoniaca in leggerissimo eccesso, quindi alcun poco di cloruro magnesico, pel quale determinerassi la precipitazione del doppio fosfato di ammoniaca e magnesia, se l'acqua contenga dei fosfati, (*Acido fosforico*).

Al liquido filtrato si unirà ancora un poco di carbonato di Soda, ed il misto si farà bollire tanto che basti alla completa eliminazione del carbonato d'ammonio. — Allora si aggiungerà dell'acido azotico al liquido, si evaporerà tutto, calcinandone il residuo a bianchezza per modo che la totalità dell'acido tartarico sia distrutta. — Trattando ancora con acido cloroidrico diluito questo residuo, dovrassi neutralizzare quasi completamente con della soda pura (*Idrato di Soda*) e vi si verserà quindi dello acetato di soda. — La ebollizione ne separa il *Ferro e l'Allumina,* i quali per filtrazione del liquido bollente vengono raccolti insieme e lavati con acqua calda.

La separazione di questi due corpi si opera coi procedimenti ordinari. (*Vedi pag. 1079*).

B - Al liquido B che contiene il calcio, il magnesio, il potassio ed il sodio in istato di cloruri, si unirà del cloruro d'ammonio, dell'ammoniaca, e quindi dell'ossalato d'ammoniaca, pel quale la totalità della calce verrà precipitata in ossalato insolubile, da valutarsi in *Calce* nei soliti modi.

Il liquido ammoniacale spogliato così dalla calce, debbe essere evaporato a secchezza, calcinato tanto che perda del tutto i sali ammoniacali; quindi dèssi riprendere con acqua stillata e mescolare con una soluzione limpidissima e concentrata di idrato baritico puro. — Fassi bollire dentro un matraccio, e filtrasi, quanto è possi-

bile evitando il libero accesso dell'aria. Per questo trattamento la *Magnesia* si separa allo stato di idrato, e puossi disceverare dal carbonato baritico che per avventura vi sia mescolato, sciogliendola nell'acido solforico diluito. Dal liquido filtrato si ottiene e si valuta la magnesia coi consueti procedimenti (*Vedi magnesia*).

Nel liquido cui fu aggiunta la barite per precipitarne la magnesia, esistono e la *Barite* che fu adoperata in eccesso, e la *Potassa* e la *Soda* da valutarsi siccome altrove fu detto (*V. pag:* 1207). — Conviene precipitarne la barite in solfato insolubile, e filtrare per avere le due basi sovraccennate in condizione di solfati. — O come meglio giova, se veramente esistono sali potassici nell'acqua in esame, si possono i due solfati alcalini (per evaporazione ridotti allo stato solido) trasformare in cloruri, mescolandoli in un crogiuolo di porcellana con un peso un poco maggiore del loro, di cloruro d'ammonio puro, e riscaldando il misto fintantochè più non si svolgano vapori di sale ammonico.

Il riscaldamento non debbesi per altro spingere di soverchio, così che i misti cloruri alcalini si abbiano a fondere. — Un solo trattamento col cloruro d'ammonio ordinariamente non basta alla trasformazione dei solfati alcalini, e quindi debbesi l'aggiunta del cloruro d'ammonio reiterare, fintantochè il peso dei cloruri residuali si mantenga costante.

Dicemmo di adoperare un crogiuolo di porcellana, e questo all'oggetto di regolare il riscaldamento, meglio di quello che fare non si potrebbe mediante un crogiuolo di platino. — La fusione della massa salina d'altronde è assai facile, ed una volta avvenuta non puossi più mescolare intimamente il sale compatto con le nuove quantità del cloruro d'ammonio, che è destinato alla sovraccennata trasformazione in cloruri.

La quale è condizione essenziale per operare mediante il cloruro platinico la precipitazione del potassio in doppio cloruro insolubile, indipendentemente affatto dal sodio (*Vedi Potassio. — Sodio, separazione analitica*)

Ancora potrebbesi dal liquido che supponiamo contenere, come fu detto, insiememente il potassio ed il sodio

in solfati, precipitare l'acido solforico mediante lo acetato baritico, il quale riduce tutte le basi in acetati. Il liquido filtrato fornisce per evaporazione gli acetati commisti, i quali per calcinazione convertousi in carbonati. — Ora, trattando con acqua questo residuo, i soli carbonati di potassio e di sodio si sciolgono, rimanendo indietro il carbonato baritico affatto insolubile. — I carbonati alcalini si trasmutano poi facilmente in cloruri mediante l'acido cloroidrico, ed il liquido allora si presta al trattamento mediante il cloruro platinico.

Tale procedimento è più lungo di quello che descrivemmo, e per di più presenta lo inconveniente dei difficili lavacri del solfato baritico, il quale per lo più passa ostinatamente attraverso i filtri rendendo il liquido lattiginoso.

Vedi, pel complemento di questo soggetto, alle determinazioni speciali e segnatamente:

Pel Solfido idrico, e i Solfuri etc. . *Pag:* *649 e seg:*
Per l'Acido carbonico, libero etc. . » *1151 e seg:*
Per l'Jodio — il Cloro — il Bromo . » *778 e seg:*
Per la Materia organica . . . . » *590 e 595*

Ed ulteriormente in quanto concerne questo argomento delle acque (minerali e potabili etc.) *(Vedi Idrotimetria, pag: 574 e seguito).*

INCOGNITA

Procedimento generale d'Analisi qualitativa

Tuttoquanto precedentemente esponemmo si riferisce allo studio metodico dei corpi elementari e dei loro composti, dati come subbietto di costatazione delle loro proprietà, dello isolamento loro, e della loro determinazione quantitativa — Fa d'uopo che lo studioso possegga la maggior parte di queste speciali cognizioni, secondo le quali un dato corpo viene analiticamente caratterizzato. — La ricordanza di tali proprietà deve essere

la sua guida costante nelle investigazioni di natura indeterminata, o per soggetti di analisi incogniti affatto.

Ben si comprende che l' osservatore dovrà far tesoro dei caratteri fisici della sostanza proposta al suo esame, vale a dire della sua forma, del colore, della durezza, dello splendore, della densità etc: etc: — ed oltre a ciò dovrà cimentarla *per via secca* come suol dirsi, ad alta temperatura mediante il cannello, o sola, o in contatto dell' aria, o commista ad un qualche reagente che valga a provocarne la scomposizione, la soluzione etc. etc.

La promiscuità di *Sostanze organiche* con quelle che non lo sono, fa sì che queste pel riscaldamento anneriscano più o meno, e che commiste a del bicromato di potassa e dell' acido solforico dentro un tubetto di vetro, svolgano dell' anidrido carbonico. Ora, o tali sostanze sono totalmente organiche, ed in tal caso debbonsi assoggettare a speciali modi di analisi elementare etc: etc: ovvero non trattasi che della loro mistura accidentale con quelle minerali che sono proposte allo esame; ed in tal caso conviene eliminarle del tutto, lo che si consegue generalmente riscaldando il miscuglio in contatto dell' aria, ovvero di una corrente di ossigeno; ovvero ancora (secondo conviene meglio in alcuni casi) scaldando forte la sostanza già carbonosa, e bruciandola definitivamente con alcune goccie d' acido azotico concentrato. — Talvolta ancora si procura tal combustione mediante il nitro, o lo azotato ammonico, come quello che non lascia residuo alcuno dopo la incandescenza.

Del resto, ecco alcune utili indicazioni del modo di comportarsi di parecchi composti, per opera del solo riscaldamento, ed altresì degli agenti di riduzione.

Riscaldamento ed agenti di riduzione

Regola generale

Si scaldano le sostanze proposte sopra un pezzo di carbone — sopra una foglia di platino — ovvero dentro un tubetto di vetro refrattario.

Fenomeni

Sono prontamente volatili	I composti d'*Ammonio* — di *Mercurio* — ed alcuni di *Arsenico* — lo *Zolfo* — e i suoi *Acidi* — L'*Acqua* — Le *Sostanze organiche* generalmente si carbonizzano ed anneriscono.
Si fondono — non si volatilizzano — non mutano colore	*Sali alcalini* — e alcalino terrosi — Il residuo reagisce alcalinamente — *I Borati* — e l'*Allume* si fondono — *Il Cloruro di Sodio* decrepita.
Si fondono facilmente	L'*Antimonio* — Il *Piombo* — Il *Cadmio* — Il *Telluro* — Il *Bismuto* — Lo *Zinco* — Lo *Stagno* (Incrostano di ossido la superficie del *Carbone*).
Si fondono difficilmente	Il *Rame* — L'*Argento* — L'*Oro*.
Deflagrano o Detonano col carbone	Gli *Azotati* — I *Clorati* — I *Perclorati* — I *Bromati* — Gli *Jodati*.
Colorano la fiamma esterna sul filo di platino o sul carbone — Specialmente se sono in stato salino	*Giallo* — *I composti* del Sodio *Violetto* — I Potassici *Purpureo* — Gli Stronzianici ed i Litinici *Rosso-giallo* — I Calcidi *Giallo-verdastro* — I Baritici — ed i Molibdenici *Verde* — L'ossido di Rame — L'Acido borico — L'Acido telluroso (si umetti la sostanza se borica o fosforica con una goccia d'acido solforico). *Azzurrastro* — L'arsenico — l'Antimonio — il Piombo — il Selenio — il Cloruro rameico.
Col Cloruro di cobalto — e il riscaldamento sul carbone Colore del misto	*Blu* — Fosfati — Borati — Silicati alcalini *Blu* . . . Gli allum: — I Fosfati terrosi — Silice — e Silicati — Gli ossidi terrosi (massa infus:) *Verde vario* — Ossido di zinco — Titanico — Bioss: stagn: Anidride antimonica — Anidrido niobico *Carnicino* — Magnesici — Anidrido tantalico *Grigio* in massa — Calce — Stronziana — Glucinia

Fenomeni

Operazione	Fenomeni	Composti
Riscaldamento **a** - **Carbonato di sodio.** **b** - **Carbonato e Cianuro di potassio alla fiamma interna.**	*Odore agliaceo*	Parecchi composti arsenicali
	Solf: — Selen: Tellur: resid:	Tutti i composti pei radicali suddetti
	Metallo libero	Sali di Stagno — d'Argento — di Rame — d'Oro
	Polvere grigia	Nickelici — di Cobalto — di Ferro — di Platino — di Molibdeno — di Iridio
	Metallo e Ossido incrostante	Antimon: — Bianco Bismutici — Giallo-bruno Piombici — Giallo
	Ossido incrostante e non metallo	Zincidi — Bianco Cadmici — Rosso-bruno Tellurici — Bianco
Riscaldamento in tubo aperto da ambe le parti tenuto obliquamente	*Svolgono Gas di odore speciale*	I Solfuri — Zolfo che arde I Selen: — Odore di rafano Arseniuri — Odore d'Aglio Composti ammonici — d'Ammoniaca
	Sublimato metallico	Compos: arsen:, Compos: mercur: — *Spec: con* $Na\,CO^3$
	Sublimato bianco	Gli Arsenicali — cristallino Gli Antimonidi, I Telluridi — fusibile Gli Ammonici — volatilissimo
	Sublimato fusibile	I Solfuri — Persolfuri — Giallo-bruno I Seleniuri — e il Selen: — Rosso-bruno I Solfuri d'Arsenico — Rosso-giallo

Generalità — Esperienze varie

Frequentemente si giunge con questi esperimenti ad avere indizj sufficienti per caratterizzare la natura di un dato composto, o almeno per precisare la classe alla quale appartiene, — ma un'analisi qualitativa completa esige esperimenti più sicuramente definitivi, ai quali non puossi procedere per altra via se non quella dei dissolventi, e dei reattivi. — Ora può darsi che il composto che si assoggetta allo esame analitico sciolgasi tutto o in parte

a - **Nell'Acqua distillata a freddo od a caldo;**
b - **Nell'Acido cloroidrico, concentrato o diluito;**
c - **Nell'Acido azotico, o nell'Acido idrocloro-nitrico.**

Sono insolubili o quasi, i solfati di bario, di stronzio e di piombo; — la sillce e parecchi silicati — lo spato fluore — l' allumina e varj alluminati — l'ossido cromico — il biossido di stagno — l'anidrido antimonico — il cloruro — il bromuro — lo joduro d'argento — il solfuro di piombo — il minerale di platino etc: i quali corpi tutti sono più o meno refrattarj all'azione dei mentovati solventl. (A) Vedrassi se l'acqua, o l'acido cloroidrico etc: vi esercitano effetto che sia, trattandone la polvere sottilissima alla temperatura della ebollizione, ed evaporando una piccola quantità del liquido resultante sopra un piattello di platino, o di porcellana a seconda della natura del dissolvente.

La semplice soluzione acquosa cimenterassi con le carte reattive, per constatare se sia neutra, acida, od alcalina. — Ordinariamente si assoggetta in modo successivo la proposta sostanza all'azione dell'acqua stillata, ed in appresso a quella degli acidi *(Acido cloroidrico, azotico, etc:).* — Ora può avvenire che si abbia per lo effetto degli acidi istessi, un qualche segno patente della natura del composto preso ad esaminare; per esempio:

Con l' Acido cloroidrico — o simile

I Carbonati fanno effervescenza;

I Perossidi ed i Cromati emettono del gas Cloro;

I Cianuri dell'Acido cianoidrico;

I Solfuri del Solfido idrico (caratteristico);

I Solfiti e gli Iposolfiti dell'anidrido solforoso.

Se havvi in quest' ultimo caso separazione di zolfo, trattasi di un iposolfito. — Spesso avviene che l' acido cloroidrlco non decomponga completamente la sostanza in esame, e nondimeno sl farà subbietto di una ricerca partlcolare quanto passò disciolto nell'acido istesso, assoggettando in appresso il composto residuale all'azlone dell'acido azotico solo, ovvero dell'acqua regia — Parecchi solfuri metallici danno separato dello zolfo, che per una prolungata digestione con l' acido, (specialmente a caldo) si raccoglie in un globulo giallo natante alla superfice del liquido; — ovvero si vede lo zolfo dapprima

separato, a poco a poco sparire convertendosi in acido solforico, e conseguentemente ridursi il metallo del solfuro in solfato *(Così la galena)*. — Trasmutansi per effetto dell'acido azotico in ossidi bianchi insolubili, i solfuri d'antimonio e di stagno — e per converso, il cinabro che l'acido nitrico non discioglie, prontamente è ridotto in cloruro solubilissimo con l'acqua regia.

Tra i metalli, non sono solubili nell'acido azotico l'oro, il platino, lo iridio, e quelli anche più rari che sono proprj del minerale di platino. Non si disciolgono nel mentovato acido l'antimonio e lo stagno, ma si convertono in ossidi bianchi, che un eccesso dell'acido non discioglie; — sciolgonsi al contrario nell'acqua regia, ovvero in un miscuglio di acido cloroidrico e clorato potassico, purchè l'acido azotico non sia prevalente.

Pertanto, se a tutti questi espedienti di soluzione successivamente impiegati, resistesse la sostanza presa ad esaminare, essa necessariamente apparterrebbe a quella classe di corpi che menzionammo in principio. (A) cioè dei *Composti insolubili*, i quali debbonsi trattare nel seguente modo.

Conversione delle Sostanze insolubili in composti solubili

Regole generali

Dovrassi ridurre in polvere sottilissima il composto da analizzare, e si farà fondere con 4 volte il suo peso di carbonato di potassio o di sodio, ovvero ancora con 3 volte il peso di potassa o di soda caustica, operando in tal caso in un crogiuolo d'argento; — ed in crogiuolo di platino se adopreransi gli alcali carbonati. Se la sostanza proposta contenesse arsenico, o qualche altro metallo facilmente riducibile come l'antimonio, il piombo, lo stagno o il bismuto, l'uso dei crogiuoli di platino dovrassi evitare. *(Vedi Crogiuoli pag: 115)*.

La massa residuale fusa si tratterà con acqua stillata, che ordinariamente tutto discioglie, ovvero con acqua più o meno acidulata d'acido cloroidrico.

La soluzione ottenuta verrà divisa in 3 parti destinando ciascuna di esse ad uno scopo distinto, cioè:

a - La prima alla ricerca dei Metalli;
b - La seconda alla ricerca degli Acidi;
c - La terza per verificazioni particolari.

La ricerca dei Metalli — La Base

Prima di esporre le norme del procedimento metodico concernente questa ricerca qualitativa, ricordiamo i segni caratteristici delle sostanze che qualificammo più specialmente come insolubili.

I Solfati insolubili. — I Solfati di stronzio, di bario, di piombo sono resi solubili per fusione coi carbonati alcalini: l'acqua scioglie parte del prodotto, e la soluzione contiene l'acido del primitivo composto — Il residuo insolubile si scioglie nell'acido cloroidrico, e tal soluzione contiene la base.

Avvertasi che il solfato di piombo presenta dei globuli metallici se si riscalda col carbonato di soda; annerisce col solfuro d'ammonio; — e si discioglie nel tartrato basico d'ammonio.

La Silice — e i Silicati — Quelli che non sono decomposti dall'acido cloroidrico, sono resi solubili mediante la fusione con 3 o 4 parti di carbonato alcalino, o di idrato baritico. Il residuo trattato con l'acido cloroidrico e ridotto a secchezza, dà la silice insolubile affatto, e le basi ridotte in cloruri nel liquido.

I Floruri insolubili — Trattati con l'acido solforico in crogiuolo di platino, emettono acido fluoridrico che corrode il vetro. — Svolgerassi fluoruro di silicio che a contatto dell'acqua precipita, se i fluoruri sieno altresì siliciferi. — Fusi con 4 parti di carbonato di soda, ed il residuo trattato con l'acqua, dara solubili gli acidi, e come carbonato insolubile la base del fluoruro.

Composti Alluminiferi — Allumina e Alluminati — Scaldati col cloruro di cobalto danno una massa infusibile, azzurra. Si rendono solubili mediante la fusione con 3 o 4 parti di solfato di potassa, o di carbonato alcalino; —

l'acqua e successivamente l'acido cloroidrico scioglieranno il prodotto.

Composti cromici insolubili — Danno per fusione col borace o il sale microcosmico una perla verde. — Del resto son resi solubili per fusione:

a - Col Bisolfato potassico — ovvero;
b - Col Carbon: alcal: ed il Nitro od il flusso.

Sali aloidi d'argento — Il cloruro, il bromuro etc: fusi col carbonato di sodio, o con la calce, danno lo argento metallico — Sono altresì ripristinati in metallo posti che sieno a coutatto col zinco, e l'acido solforico diluito.

Il Solfuro di piombo — Convertesi per l'azione dell'acido nitrico in solfato bianco di piombo — Fuso col carbonato di sodio dà un globulo metallico (*piombo*).

Degli altri più rari composti refrattari ai solventi sovraccennati poco ci occorre di dire. — Infatti, gli anidridi tantalico, tungstico, titanico, nioboso ben difficilmente sono argomento di esercitazioni analitiche — Facilmente si rendono solubili per fusione con 6 parti di solfato potassico o di carbonato alcalino. La perla che danno col sale microcosmico suole essere violetta, od azzurra; ovvero di color rosso sanguigno se siavi mistura di ferro. Dei metalli nobili propri del minerale di platino, (*osmiuro d'iridio*) etc: già abbiamo detto a pag: 808. Quanto ai molteplici casi di maggiore o minore solubilità nell'acqua, consultisi all'uopo la seguente tavola nella quale si registra questa proprietà per circa 500 sali. — Le lettere S ed I indicano la solubilità, o la insolubilità; l'asterisco aggiunto a S, vuol dire, poco, o pochissimo solubile. — Il segno ? (interrogativo) significa, dubbia solubilità

TAVOLA — Della Solubilità o Insolubilità dei Sali nell'Acqua

S significa solubile — I insolubile — L'asterisco * pochissimo solubile

Radicali Metallici	Acetato	Arseniato	Arsenito	Carbonato	Cloruro	Citrato	Cromato	Cianuro	Idrato	Joduro	Nitrato	Ossalato	Ossido	Fosfato	Solfato	Solfuro	Solfito	Tartrato
Alluminio. . .	S	I	I	I	S	S*	I	?	I	?	S	I	I	I	S	I	I	S
Ammonio . . .	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	I	?	S	S	S	S	S
Antimonio. . .	S	I	I	?	S	?	I	?	I	I	?	S*	I	I	I	I	I	I
Bario.	S	I	I	I	S	S*	I	S	S	S	S	I	S	I	I	S	I	I
Bismuto	S	I	?	I	S	S*	I	?	I	I	S	I	I	I	S	I	I	I
Cadmio.	S	?	?	I	S	S*	?	?	I	S	S	I	I	I	S	I	S	S*
Calcio	S	I	I	I	S	S*	S	S	S*	S	S	I	S*	I	S*	S*	S*	S*
Cromo	S	I	?	I	S	S	I	I	I	S	S	S	I	I	S	I	S	S
Cobalto.	S	I	I	I	S	S	?	I	I	S	S	I	I	I	S	I	S*	S
Rame.	S	I	I	I	S	S	S	I	I	I	S	I	I	I	S	I	I	S*
Ferrico.	S	I	I	?	S	S	S	?	I	S	S	S*	I	I	S	I	?	S
Ferroso.	S	I	I	I	S	S	?	I	I	S	S	S*	I	I	S	I	S*	S*
Oro	?	I	?	?	S	?	?	I	I	I	?	?	I	?	?	I	?	?
Piombo.	S	I	I	I	S*	S*	I	I	S*	S*	S	I	I	I	I	I	I	I
Magnesio . . .	S	I	I	?	S	S	S	?	I	S	S	I	I	I	S	?	S	S
Manganese. . .	S	I	?	I	S	I	S	I	I	S	S	I	I	I	S	I	S*	S*
Mercurico . . .	S	I	I	I	S	?	S*	S	I	I	S	I	I	I	S	I	?	I
Mercurioso . .	S*	I	I	I	I	I	I	?	?	I	S	I	I	I	S*	I	?	I
Nickel	S	I	I	I	S	S	I	I	I	S	S	I	I	I	S	I	S*	S*
Platino.	?	I	?	?	S	?	?	?	I	S*	S	I	I	?	S	I	S	?
Potassio	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
Argento	S*	I	I	I	I	I	I	I	I	I	S	I	I	I	S*	I	I	I
Sodio.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
Stagno.	S	?	I	?	S	?	I	?	I	S	S	S	I	I	S	I	?	?
Stagnoso. . . .	S	I	I	?	S	?	I	?	I	S	S	I	I	I	S	I	I	S
Stronzio	S	I	I	I	S	I	I	S	S	S	S	I	S	I	I	S	I	S*
Zinco.	S	I	?	I	S	S*	S	I	I	S	S	I	I	I	S	I	S*	S*

Esame della Soluzione

Premettemmo già che la sostanza proposta allo esame analitico presentasse l' uno o l' altro di questi casi, cioè:

1° - Fosse naturalmente solubile nell'acqua o negli acidi;

2° - Fosse resa tale per fusione con gli alcali.

Pertanto, ottenuta nell'uno o nell'altro modo una soluzione completa, potrassi ridurre la questione della ricerca delle basi a questi semplici termini, cioè alle proprietà caratteristiche dei respettivi solfuri. — Infatti possono questi venir compresi in due grandi sezioni, e cioè:

1° - Dei solfuri insolubili nell'acqua, e non decomponibili dagli acidi diluiti;

2° - Dei solfuri solubili nell'acqua, o negli acidi diluiti.

Ora, queste stesse sezioni possono più specificamente ancora suddividersi;

1ª Sezione { *a* - Solfuri solubili nel solfuro d'ammonio; *b* - Solfuri che non vi si disciolgono.

2ª Sezione { *c* - Solfuri solubili negli acidi e non nell'acqua; *d* - Solfuri che l'acqua sola discioglie.

Lo studioso può vedere tra pag: 807 ad 817 quanto concerne le condizioni in cui deve trovarsi la soluzione che si assoggetta alla corrente del solfido idrico, ovvero all'azione del solfuro d'ammonio, e quanto occorre notare intorno ai fenomeni che sono prodotti dai reagenti summentovati. — Qui ricordiamo:

a - Che la soluzione può essere acida, e formarsi o non formarsi un precipitato per opera del solfido idrico;

b - Che la soluzione proposta se debbasi cimentare col solfuro d'ammonio, dovrassi neutralizzarne l' acido previamente con l'ammoniaca, se già non sia neutra di per se stessa.

In tutti i casi, se non si forma alcun precipitato nè col solfido idrico, nè col solfuro d'ammonio, la base o il

radicale sarà un metallo alcalino, o alcalino terroso (4° *gruppo*).

Peraltro, il solfuro precipitato, (nel caso che se ne formi), può essere misto dei varj solfuri, cioè di solubili nell'acido cloroidrico, o di solubili nel solfidrato ammonico. — Sperimentando con tubetti da saggio, si decanta il liquido in cui formossi il precipitato, e questo si lava con acqua stillata per cimentarlo con l'acido cloroidrico, e successivamente col solfidrato. — Riassumendo

Liquido acido e SH^2 (Precipitato). . . .	1ª Sezione
Liquido acido e SH^2 (non precipitato). . . .	2ª Sezione
Precipitato, e Solfuro d'ammonio (si scioglie) .	1° Gruppo
Precipitato, e Solfuro d'ammonio (non si scioglie).	2° Gruppo

---

1. Sezione 1° Gruppo

Oro — Platino — Stagno — Arsenico — Antimonio

Reagente il Solfido idrico

Il colore del precipitato può già fornire utili indicazioni; per es:

1° - Il solfuro è nero, insolubile negli acidi cloroidrico, e azotico *separatamente* adoprati, ma si discioglie nell'acqua regia (*Oro o Platino*) ed in tal caso consulterà lo studioso quanto fu detto relativamente a questi metalli: *(pag. 884-893)*.

2° - Il precipitato ha colore bruno marrone, si discioglie nell'acido cloroidrico, ed altresì nell'acido azotico *(Stagno)* *(Vedi a pag: 873)*.

3° - Il precipitato è giallo o rancio; si discioglie nell'acido cloroidrico, e nell'acido azotico (*Arseniti — Arseniati — Antimonici — e Stagnici*).

Scalderassi il solfuro lavato ed asciutto sopra una lamina di vetro; se lascia un residuo, il metallo, o l'ossido non è volatile. Farassi cadere tal residuo sopra un poco di nitro in fusione, ed il prodotto lavato e scaldato alla fiamma di riduzione con un poco di cianuro di potassio,

darà un globulo metallico perfettamente malleabile, se il solfuro sottoposto allo esame fosse di stagno. (*Sali stagnici*).

Se il solfuro scaldato sul vetro come fu detto non lascia residuo, il metallo o l'ossido è volatile (*arsenico od antimonio*). Tal solfuro lavato bene, cimenterassi col carbonato d'ammonio.

a - È *insolubile* — è un sale d'*Antimonio;*

b - È *solubile* — è un *Arsenito* o un *Arseniato*.

Nell'uno o nell'altro caso se ne constaterà la verace natura sia per mezzo dello apparecchio di Marsh, ovvero negli altri modi precedentemente descritti *(V: pag: 862)*.

1a Sezione 2o Gruppo

Argento — Mercurio — Bismuto — Rame — Cadmio

Solfuri insolubili nel Solfuro d'ammonio

Il precipitato prodotto dal solfido idrico nelle soluzioni dei metalli sovraccennati, è colorito sempre. Nel caso che si formasse un precipitato bianco, o il liquido divenisse lattiginoso, sarebbe indizio della presenza di alcun composto ossidante, come per esempio un sale di sesquiossido di ferro. — Bene è facile assicurarsi della natura solfurea di questo precipitato scaldandolo sopra una laminetta di platino. — Lo zolfo brucia spandendo odore d'acido solforoso.

Pertanto, dato che il precipitato prodotto dal solfido idrico sia nero, incomincierassi dal verificare se esso oltre all'uno o all'altro dei suddetti metalli, contenga altresì del piombo o del mercurio o dell'argento.

1° - Se la soluzione primitiva commista con dell'acido cloroidrico *produce un precipitato bianco*, segno è che essa contiene o del piombo, o dell'argento o del protossido di mercurio *(sale mercurioso)*.

Il *Sale è di piombo* se il precipitato bianco si scioglie nell'acqua calda e copiosa. Nei liquidi diluitissimi può non formarsi il precipitato. *(Vedi in appresso)*.

Il *Sale è d'argento* se il precipitato bianco annerisce alla luce; — se si discioglie nell'ammoniaca e nello iposolfito di soda; — e non si discioglie nell'acido azotico.

Il *Sale è mercurioso* se il precipitato bianco non annerisce alla luce; — se non si discioglie nell'acido azotico — e si colora in nero a contatto dell'ammoniaca — In questo caso la soluzione primitiva precipita in verde con lo joduro potassico.

2° - L'acido cloroidrico *non produce un precipitato* con la soluzione primitiva; essa può contenere:

un Sale { di Biossido di Mercurio
di Bismuto — di Piombo
di Rame — o di Cadmio

Può contenere anco del piombo se come dicemmo la soluzione sia diluitissima. Ora, non avendo ottenuto un precipitato si escluderanno sicuramente i sali mercuriosi ed i sali d'argento; — probabilmente quelli altresì del piombo. — Lo esame definitivo del solfuro ottenuto più o meno complesso e nero si condurrà nel modo seguente: — Tratterrassi con l'acido azotico, e se il solfuro non si discioglie, segno è che il sale che lo forniva è di biossido di mercurio, ed in tal caso la soluzione primitiva produce sulla superficie di una ben forbita lamina di rame che vi si immerga, una macchia bianca di mercurio ripristinato. — Inoltre precipita in rosso mediante lo joduro potassico; — precipita col solfido idrico a poco a poco versato, dapprima in bianco, e successivamente in giallo, in rossastro, e finalmente in nero (*solfuro mercurico*).

Se il solfuro si scioglie nell'acido azotico con separazione di zolfo, potrassi ulteriormente agire sopra tal liquido, ovvero sopra la soluzione primitiva. — L'uno o l'altro di tali prodotti evaporati così che l'acido eccedente sia eliminato, *precipiteranno in bianco* a contatto dell'acqua, se la soluzione è bismutica.

Se per converso, non si forma precipitato per l'aggiunta dell'acqua, vi si verserà dell'acido solforico, il quale se siavi un sale di piombo, provocherà la precipitazione del solfato bianco, insolubile negli acidi diluiti. — Del resto, il liquido primitivo,

a - **È precipitato in bianco dalla Potassa (etc: si ridis:)**

b - **È precipitato in giallo dallo Joduro potassico;**

c - **È precipitato in rancio dal Bicromato di potassa.**

Ma se l'acido solforico non determina alcuna precipitazione, segno è che il sale è di rame, o di cadmio, o di entrambi. — Se non che, trattandosi di un sale di rame, già se ne avrebbero avuti gli indizj pel colore cilestro della soluzione primitiva; ed il precipitato prodotto dal solfido idrico sarebbe decisamente nero; ed inoltre

L'Ammoniaca colorirebbe in azzurro la soluzione;

Il Prussiato potassico precipiterebbe in rosso mattone.

Se finalmente, niuno di tali fenomeni si manifesti, la soluzione non potrà contenere che un sale di cadmio; — e dato questo semplice caso, la soluzione primitiva sarebbe incolora — e giallo il solfuro precipitato.

(*Vedi per lo studio particolare dei singoli corpi, e della respettiva separazione ai nomi speciali, Piombo, Bismuto, Rame, Cadmio, etc:*).

2ª Sezione 3ª Gruppo

Alluminio — Cromo — Ferro — Nikel — Cobalto — Manganese — Zinco

Non precipitabili dal Solfido idrico — Solfuri solubili in Acidi

Nella soluzione primitiva acida, il solfido idrico non forma, (per ipotesi) alcun precipitato; e ciò significa che il metallo appartiene alla seconda sezione. D'altra parte, il solfidrato d'ammonio provoca la formazione di un precipitato, che non puossi specificamente caratterizzare. — Fa d'uopo ricorrere all'uso d'altri reagenti sopra la soluzione primitiva.

Aggiungasi ad essa del cloruro d'ammonio, e successivamente dell'ammoniaca:

A — Formasi un precipitato { Sale di sesquiossido di Ferro / Sale di sesquiossido di Cromo / Sale alluminico — o d'Allumina }

B — Non si forma precipitato { Sali Ferrosi, o di protossido / Sali di Nickel — di Cobalto / Sali di Manganese — o di Zinco }

A — Nel 1° caso la soluzione sarà di sesquiossido di ferro, se ha color giallo; — se il precipitato è rossiccio; se il prussiato di potassa lo precipita in azzurro, — e se non la precipita il cianuro rosso. — Ulteriormente constaterassi che la soluzione originale:

È precitata in bruno dal Succinato d'ammoniaca

È precipitata in rosso dalla Potassa o dall'Ammoniaca

Se la soluzione sia di *Sesquiossido di cromo*, il precipitato è verdastro. — Similmente precipita in verde di idrato d'ossido di cromo per opera della potassa, la quale in grande eccesso può anco ridisciogliere il precipitato.

Se per converso, la soluzione primitiva non sia nè rossiccia, nè verde, ma scolorita; — e bianco il precipitato prodotto dall'ammoniaca, sarà manifesta la presenza dell'allumina. — In tal caso, la potassa versata nella soluzione primitiva determina la formazione di un precipitato bianco gelatinoso, che un eccesso del reagente quasi di subito ridiscioglie.

B — Nel secondo caso, cioè quando la soluzione primitivi mista ad un eccesso di cloruro d'ammonio, pur non precipita con l'ammoniaca, dovremo specificare la presenza dell'uno o dell'altro dei metalli sovraccennati. — Sovviene in tal caso utilmente il colore del precipitato prodotto dal solfidrato d'ammonio nella soluzione originale. — Infatti:

a - Il precipitato è bianco — Il sale è di Zinco

b - Il precipitato è carnicino — Il sale è di Manganese

c - Il precipitato è nero { Sale ferroso per es: $FeCl^2$ / Sali di nikel » $NiCl^2$ / Sali di cobalto » $CoCl^2$ }

Del resto, verificato l'uno o l'altro di questi caratteri avremo certezza che la soluzione è di *Zinco,* se la potassa e l'ammoniaca vi producono un precipitato bianco solubile in un eccesso del reagente.

La soluzione è di *Manganese* se la potassa e l'ammomoniaca vi producono un precipitato bianco, che esposto all'aria si imbruna.

La soluzione è *Ferrosa,* se il precipitato prodotto dalla potassa è verdastro, e se si incupisce esposto all'aria o all'azione del cloro. — Vedrassi ancora che il ferri-cianuro di potassio, o prussiato rosso precipita in azzurro la soluzione primitiva; — ed il cianuro giallo precipita in bianco che si inazzurra all'aria gradatamente.

Sarà il caso di una soluzione di *Nickel* se l'ammoniaca lo precipita in azzurrognolo, e se il precipitato disciogiierassi in un eccesso del reagente. (*Vedi Nickel*).

Infine, sarà il caso di una soluzione di *Cobalto* (1) se l'ammoniaca vi produce un precipitato turchino, solubile in un eccesso del reagente. (*Vedi Cobalto pag: 1018*).

2ª Sezione — 4° Gruppo

Bario — Stronzio — Calcio — Magnesio — Potassio Sodio — Litio — Ammonio

Non precipitabili dal Solfido idrico — e non dal Solfidrato ammonico

A - Precipitabili dal Carbonato d'ammonio in presenza del Cloruro d'ammonio e dell'Ammoniaca.	B - Non precipitabili dal Carbonato d'ammonio in presenza del Cloruro d'ammonio e dell'Ammoniaca.
Bario — Stronzio — Calcio	**Magnesio — Litio — Sodio** *etc.*

(1) Avverta lo studioso altresì che i sali anidri di cobalto sono azzurri; e rossi quelli che contengono dell'acqua di cristallizzazione.

Procedimento generale

Nella soluzione primitiva il carbonato di soda può produrre, o non produrre un precipitato.

Se precipita, la soluzione contiene un sale di magnesia, o di stronziana, o di barite, o di calce. — In questo caso discioglierassi il precipitato (dopo i convenienti lavacri), nell'acido cloroidrico, e nel soluto si verserà del carbonato ammonico.

a - Se non si forma precipitato, il sale è magnesico;

b - Se si formi un precipitato, il sale è di bario, o di calcio.

a - Non formandosi un precipitato, si verserà nella soluzione istessa alcun poco di fosfato di soda, ed agiterassi vivamente il miscuglio. Il misto si intorbida per la formazione del doppio *Fosfato di ammonio e di magnesio* (*Vedi pag. 1185).*

b - Ottenendo un precipitato col carbonato d'ammonio *(Calce — Barite — Stronziana etc.)* aggiungerassi alla soluzione primitiva una soluzione satura di solfato di calce. — Producesi un precipitato nei sali baritici.

Ancora si ottiene un intorbidamento adoperando al medesimo effetto una soluzione di solfato stronzianico.— Ora, ritenendo per questi caratteri che effettivamente si tratti di un sale di bario, se ne constaterà la natura mediante l'acido idrofluosilicico, o l'acido ossalico, i quali nelle soluzioni baritiche concentrate producono un precipitato bianco.

Del resto, i sali baritici solidi o sciolti colorano in verde la fiamma dell'alcool.

Sarà un *Sale stronzianico* se il solfato di calce non provocherà che dopo qualche tempo un precipitato; e questo d'altronde punto non formerassi in tal caso nè per la soluzione del solfato stronzianico, nè mediante l'acido idrofluosilicico.

Un sale solido di stronziana colora in rosso la fiamma dell'alcool.

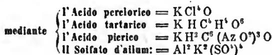
Finalmente, il solfato di calce non produce (per ipotesi) precipitato di sorta nella soluzione primitiva; ed in tal

caso non havvi dubbio che il composto non sia un *Sale di calcio.* L'ossalato d'ammoniaca la precipita in bianco, ed il precipitato non si discioglie nell'acido acetico, ed è solubile nell'acido azotico. L'acido solforico similmente la precipita in bianco, in specie se al misto si aggiunga alcun poco d'alcool.

Il carbonato di soda (per ipotesi) non precipita la soluzione primitiva. — Se pure abbia avuto luogo una scomposizione, il *Carbonato* che per quella si sarebbe prodotto *è solubile. (Ammonio — Potassio — Litio etc:).*

Tratterassi di un sale d'ammonio se qualche goccia della soluzione primitiva evaporata sopra una lamina di platino non lascia residuo. — Ciò posto, se un poco di tal soluzione si scaldi con della potassa, o della soda, svolgerassene dell'ammoniaca. Ancora può vedersi un precipitato giallo prodotto dal bicloruro di platino nella soluzione originale. *(Vedi Ammonio).*

Che se per la evaporazione di alcun poco del liquido primitivo si ottenga invece un qualche residuo, il sale proposto allo esame sarà per certo o di *potassio o di sodio.* — Sarà di potassio se la soluzione concentrata darà, Un precipitato bianco cristallino:


mediante
l'Acido perclorico $= K Cl^4 O$
l'Acido tartarico $= K H C^4 H^4 O^6$
l'Acido picrico $= K H^2 C^6 (Az O^2)^3 O$
Il Solfato d'allum: $= Al^2 K^2 (SO^4)^4$

Del resto, il bicloruro di platino precipita in giallo i sali potassici, e non quelli sodici; i quali neppure sono precipitati degli acidi tartarico o picrico.

Notammo già altrove che il solo reagente che precipiti i sali sodici, è il *Piro-antimoniato acido di potassio;* — e che l'altro segno caratteristico dei composti del Sodio, è il color giallo che essi comunicano alla flamma dell'alcool. — Vedi in riassunto la seguente:

TAVOLA ANALITICA

Per la ricerca dei più comuni Metalli in stato di Sale ed in soluzione acquosa neutra, o leggiermente acida

<table>
<tr><td colspan="8">Aggiugnere dell'Acido cloroidrico</td></tr>
<tr><td>Agg: Ac: Cloroidr:</td><td colspan="7">Se H Ch non produce precipitato, il metallo è sempre nel liquido - Si tratti con H^2S</td></tr>
<tr><td rowspan="5">Precipitansi
Hg (oso) Pb Ag
Raccolgasi - si lavi si asciughi, e si aggiunga Am H O
Hg prec: annerisce
Pb prec: è bianco
Ag prec: si scioglie
Sb e Bi ancora possono essere precipitati da Ch H, ma ridisciolgonsi da un eccesso di acido.</td><td colspan="2" rowspan="2">Precipitano
Cd Cu Hg Pb Bi As
Sb' Sn Au Pt
Racc: lava, agg: Am H S</td><td colspan="5">Se H^2S non produce precipitato, aggiungi Am Cl, Am HO, ed Am HS</td></tr>
<tr><td rowspan="4">Si precipitano
Zn Mn Co Ni Al
Fe Cr
Zn, A } bianchi
Cr verde
Mn carnicino
Ni, Co, Fe } neri
Constatare nei casi speciali la natura del precipitato nei modi precedentem: descritti.</td><td colspan="4">Se Am HS non prod: precip: aggiungi Am CO^3</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Insolubili
Cd giallo
Cu, Hg, Pb, Bi } neri</td><td rowspan="2">Solubili
As, Sn } giallo
Sb. ranelo
Sn-oso, Au, Pt } nero</td><td colspan="2">Si precipitano
Ba Sr Ca
Raccog: lava, sciogli in $H C^2H^3O$, agg: K^2CrO^4</td><td colspan="2">Se Am CO^3 non prec: agg: $Am^2H As O^4$</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Precip:
Ba</td><td rowspan="2">Solubile
Sr Ca
agg: dil: H^2SO^4
Precip: — Sol:
Sr — Ca</td><td rowspan="2">Precip:
Mg</td><td rowspan="2">Se non precip: esamina la soluzione origin: alla fiamma del cannello sul filo di platino.
Li — purpureo
Na — giallo
K — violetto
Se nulla apparisce esamina per l'Ammon:</td></tr>
<tr><td colspan="2">Verificare i resultati con speciali ricerche. (Vedi il già detto).</td></tr>
</table>

RICERCA DEGLI ACIDI

Regole generali

La sostanza proposta allo esame può essere solida, e solubile, o insolubile nell'acqua. In questo ultimo caso fa d'uopo calcinare il composto con del carbonato di soda; l'acido combinandosi all'alcali costituisce un composto solubile. — Ora, nella soluzione resultante supposta neutra, o neutralizzata, il *Cloruro di bario* permette di ridurre in generale gli acidi tutti in due distinte categorie, cioè:

a - **Acidi (o sali) precipitabili**	**Soluz: neutra**
b - **Acidi (o sali) non precipitabili**	

Del resto, in generale conviene avere acidulata la soluzione del sale proposto con dell'acido cloroidrico, e farvi gorgogliare una corrente di *Idrogeno Solforato.* Questo reagente determina la separazione di parecchi metalli, — e relativamente ai sali (gli acidi dei quali sono precipitabili dal cloruro di bario), questo può segnatamente vedersi cioè, che l'idrogeno solforato determini la formazione di un precipitato dovuto alla presenza di un'arsenito, o di un arseniato, o di un cromato.

In questo caso è da vedere se la soluzione primitiva precipiti in giallo con lo azotato d'argento *(arsenito)*, — ovvero in rosso-mattone *(arseniato)*; ovvero se il precipitato prodotto dal solfido idrico sia grigio-verdastro, e se la soluzione gialla dapprima o rossa, sia divenuta di colore verdastro *(cromato)*. In quest'ultimo caso la soluzione primitiva precipita in rosso con lo azotato d'argento; — precipita in giallo con lo acetato di piombo, ed il precipitato si scioglie nella potassa.

Per tal guisa, tra gli acidi,

Precipitabili dal Cloruro di Bario	**Arsenioso**	**Arsenico**	**Cromico**
	Solforoso	**Solforico**	**Ossalico**
	Carbonico	**Fosforico**	**Borico**

possiamo constatare l'acido arsenicico, o l'acido cromico, quando cioè nella soluzione neutra del sale proposto, il solfido idrico abbia prodotto un precipitato, come dicemmo. *(Vedi anco in appresso).*

Indizj molto significanti della speciale natura degli acidi componenti un sale, può aversi per lo effetto che vi esercita l' acido solforico concentrato, ed anco il semplice riscaldamento. — Peraltro, non è da aspettarsi una diretta manifestazione caratteristica, quando si tratti non già di un solo composto, ma di più sali insiememente commisti. — Per esempio, il miscuglio di un azotato o di un clorato con un sale ad acido organico, pel riscaldamento non annerisce, siccome suole avvenire dei semplici sali ad acido organico; ma invece tal misto o deflagra o detona. — Che se la quantità del composto organico proporzionatamente prevalga, non troverassi traccia alcuna di azotato nel prodotto dello ignizione, ma sivvero l'ossido metallico e del carbone; — ovvero solamente un carbonato alcalino.

Ancora rispetto alla preaccennata azione dell'acido solforico concentrato, è da osservare che mentre esso svolge dagli azotati o dai cloruri gli acidi liberi corrispondenti, se questi sali sien misti, i vapori svolti saranno invece costituiti da acido nitroso e da cloro. — Quando si tratta con l'acido solforico un miscuglio di azotato, o di clorato, o di cromato con un solfito, l'acido solforoso si trasmuta in solforico; — e similmente, se trattisi un misto di solfuro e solfito, i due acidi che si sviluppano simultaneamente, si decompongono; se ne separa dello zolfo ripristinato, nè hassi indizio dell'odore caratteristico dell'acido cloroidrico, e non dell'idrogeno solforato.

Quando vi sia sospetto della presenza di un *Acido organico volatile* non combinato, fa d'uopo neutralizzare la soluzione con del carbonato di sodio, ed evaporare a secchezza. Ora, se il sale residuo riscaldato fortemente, annerisce, segno è che effettivamente esisteva nel misto un'acido organico.

Le condizioni di neutralità di una soluzione nella quale vuolsi per agenti dimostrare la presenza di un determinato acido, debbonsi conseguire:

a - Con l'Ammoniaca, se la soluzione è acida;

b - Con l'Acido azotico, se la soluzione è alcalina;

c - Con l'Acido cloroidrico, se non debbasi adoperare Az O^3 Ag.

Ora, quanto all' uso dell' ammoniaca come neutralizzante, è da osservare che parecchi sali, come i fosfati alcalino-terrosi, gli ossalati, i borati etc: possono trovarsi in soluzione essendo il liquido acido, e precipitarsi in stato normale, o immutati per l'aggiunta dell'ammoniaca. — Un consimile effetto può essere altresì prodotto dal solfuro d'ammonio. In molti casi conviene allora sciogliere la proposta sostanza nell'acido acetico, e senza altra neutralizzazione, ricercare l'acido ossalico mediante il cloruro di bario; — e l'acido fosforico mediante il sesquicloruro di ferro. Se non che invero, procedimento più generale è quello di eliminare tutti i metalli dalle soluzioni proposte, eccetto quelli alcalini, per guisa che mediante il solfido idrico, o il carbonato ammonico, o il carbonato potassico, o sodico, ovvero il solfuro ammonico tutto quanto è precipitabile da questi reagenti sia tolto, e la soluzione proposta non consti che dell'acido o degli acidi uniti al potassio, al sodio o allo ammonio. *(Vedine i modi in riassunto).*

TAVOLA riassuntiva dei precipitati prodotti nelle varie soluzioni metalliche dai principali composti

Sono eliminate dalle soluzioni mediante

H Ch	$H^2 S$	Am HS	$Am^2 CO^3$	$Am\ H\ As\ O^4$	Residuali
Hg	Cd	Zn	Ba	Mg	K
Sali mercuriosi	Cu	Mn	Sr		Na
Pb	Hg	Co			
in parte	Pb	Ni	Ca		Am
Ag	Bi				
totalmente	} Insolubili in Am HS	} Idrati solubi: in AmHO			
		Al			
	As	Fe		Li	
	Arsenioso Arseniato	Cr			
	Sb	} Idr: insolubili in AmO			
	Sn				
	Stagnoso Stagnico				
	An				
	Pt				
	} Solubili nel Am HS				Restano in soluzione

NB. — Sono un poco solubili nel Solfidrato ammonico il solfuro mercurico, e quello piombico.

E ritornando allo intralasciato argomento, aggiungiamo che gli acidi volatili possono essere separati dagli acidi fissi e dalle basi con le quali erano uniti, mediante la

distillazione con l' acido solforico diluito. Se trattisi di un sale insolubile ad acido organico, potrassi scomporre per ebollizione con del carbonato di soda; — l' acido organico passa nel liquido alcalino, che debbesi neutralizzare esattamente con l'acido cloroidrico, e cimentare in appresso coi reagenti opportuni.

Supponiamo il caso di una soluzione mista di solfido idrico o di un solfuro solubile, e degli acidi cloroidrico, bromoidrico, jodoidrico etc:; — poichè ciascuno di essi sarebbe precipitato promiscuamente dallo azotato d'argento, fa d'uopo rimuovere in prima il solfido idrico mediante il solfato ferrico, il quale non precipita niuno degli altri acidi sovraccennati. Si filtra il misto, si acidula con l'ácido azotico, e si cimenta poi con lo azotato d'argento.

Quando si vogliano separare per distillazione come accennammo, gli acidi volatili con l' acido solforico diluito, si opererà dentro una storta così munita che i gas o i vapori svolgentisi sien condensati nell' acqua di barite o di calce. — Ora, se per l'azione dell' acido solforico, anco senza riscaldamento, subitamente si svolge un gas, questo sarà carbonico, o solforoso, o solfido idrico riconoscibili pel proprio odore caratteristico.

Se lo svolgimento dell' acido carbonico non è immediato, ma consequenziale del riscaldamento, può ammettersi che nella sostanza vi sia o dell' acido ossalico, o un' ossalato. — In ogni modo riterremo come regola la convenienza di dividere in 3 distinte porzioni il prodotto della distillazione, e ciascuna di esse farà subbietto di speciali ricerche, cioè:

La 1ª per gli acidi	Cianidrico	— Cloroidrico	
	Acetico	— Formico	
La 2ª per gli acidi	Cloroidrico	— Bromoidrico	— Jodoidrico
	Acetico	— Formico	— Azotico
La 3ª per gli acidi	Azotico	— Succinico	— Benzoico

Raccolta così come dicemmo questa 3ª parte del prodotto, riscalderassi più fortemente il residuo solforico della storta, ed in tale condizione se il misto svolgesse dello anidrido carbonico, e se annerisse, sarebbe indizio della presenza di un acido organico fisso, per es: tarta-

rico o citrico. — Vuoterassi in una capsula di porcellana la materia imbrunita, si neutralizzerà con dell'ammoniaca, ed il misto verrà èvaporato a secchezza e scaldato forte. Lo annerimento ulteriore darà certezza della esistenza preaccennata di acidi organici fissi; — tra questi l'acido tartarico decomponendosi manda un' odore particolare come di zucchero arso.

La massa già carbonizzata si tratta quindi con l'acqua, e nel soluto si cerca l' acido fosforico.

Nel prodotto della distillazione soprannotata, ben può avvenire che trovisi dell' acido solforoso, e talora anco solforico, dipendentemente dalla scomposizione dell'acido adoperato a contatto dell' acido organico; ovvero per semplice distillazione nella fase ultima della esperienza.

Gli Acidi

Particolarità descrittive

Sale concreto — ed Acido solforico concentrato

Modi delle esperienze

Si pone una piccola quantità della sostanza asciutta in un tubetto da saggi, con 3 o 4 volte il volume d'acido solforico concentrato, e si riscalda, peraltro non fino alla ebollizione. — Il sale singolo, o misto di varj altri può constare:

d'Acidi	Non volatili — e non decomponibili
	Volatili, decomponibili, e coloriti
	Volatili senza scomposizione — incolori

Per esempio, gli joduri, i bromuri, gli ipocloriti, i clorati producono per scomposizione vapori di cloro caratteristico — Per converso, i carbonati, i solfiti, gli acetati e simili emettono un vapore d'acido scolorito, e caratterizzato o dall' odore o da reazioni speciali. — Ancora è da vedere che può darsi luogo alla scomposizione dell'acido, senza che i vapori sien coloriti, e senza che il misto dell'acido solforico e del sale annerisca.

Non anneriscο — Ossalati
Si carbonizza — Tartrati — Citrati

Acidi non volatili Non decomponibili Il misto non annerisce Non si sviluppa vapore	Acidi volatili Decomponibili Il misto non annerisce Il vapore è colorito
Silicico — Si separa per evaporazione con l'acido cloroidrico — Se ne constata la natura per fusione col sale microcosmico. **Borico** — Colora la fiamma dell'alcool in verde, dopo l'aggiunta dell'acido solforico. **Fosforico** — Nella soluzione *neutra* del sale, svelasi mediante il solfato di magnesio, il cloruro d'ammonio, e l'ammoniaca — Nelle soluzioni *acide*, mediante il molibdato d'ammonio; ovvero il percloruro di ferro e lo acetato di sodio *(Vedi)*. **Solforico** — Cloruro di bario — Il precipitato è insolubile negli acidi — I solfati scaldati forte con carbone ed il carbonato sodico danno un solfuro alcalino residuale. **Arsenicico** — Come il fosforico. Scaldato sul carbone con carbonato di sodio, dà vapori agliacei. **Selenico** — Il sale baritico (*seleniato*) è decomposto per ebollizione con l'acido cloroidrico — Scaldati sul carbone col carbonato di sodio, i seleniati danno seleniuri residuali (pag. 691). **Tungstico** — Col zinco e l'acido cloroidrico, colore azzurro. **Molibdico** — Colore azzurro, che volge al bruno, col zinco, e l'acido cloroidrico. **Titanico** — Colore violetto col zinco, e l'acido cloroidrico.	**Jodico** — Vapori violetti, se aggiungasi al misto un poco di solfato ferroso — Gli jodati detonano sul carbone. **Jodoidrico** — Vapori violetti coloranti in azzurro-violaceo la colla di amido — La soluzione del sale precipita in nero con lo azotato di Palladio *Vedi*. **Bromoidrico** — Vapori rossi coloranti in rossiccio o rancio la colla di amido. **Bromico** — Similmente — I bromati asciutti misti a carbone o detonano debolmente, o deflagrano. **Clorico** — Vapore giallo-verdastro, esplosivo per riscaldamento, pel contatto del fosforo, ed anco spontaneamente — Clorati e carbone detonano percossi, o scaldati. **Ipocloroso** — Svolgono cloro gas decolorante la soluzione dell' indaco. **Azotoso** — Vapori rossi, anco mediante l'acido solforico diluito. **N. B.** Se l'acido solforico è diluito, gli acidi jodoidrico e bromoidrico, possono svolgersi indecomposti, e simili al vapore d'acido cloroidrico. Gli acidi Tungstico-Arsenico, Arsenioso - Molibdico - Titanico sarebbersi manifestati nella soluzione esaminata in riguardo ai metalli.

Reagente — Acido solforico concentrato

Svolgono gas, o vapori non coloriti — senza annerimento del misto

Sali — o acidi	**Prodotti vaporosi** — o gassosi
Carbonico .	Gas scolorito — precipitante l'acqua di calce.
Solforoso. .	Odore di zolfo che arde. — Colora in verde nna soluzione di cromato di potassio.
Solfidrico. .	Odore caratteristico. — Colora in nero la carta preparata con lo acetato di piombo.
Cloroidrico	Gas irritante, fumoso specialmente incontrando vapori ammoniacali. Precipita in bianco la soluzione dello azotato di argento — Il precipitato è solubile nell'ammoniaca.
Azotico . . .	Per l' agginnta di nn poco di lamina di rame, o del solfato ferroso, i vapori son rossi, e colorano subitamente in azzurro la colla d'amido mista di joduro potassico.
Acetico . . .	Per l'aggiunta dell'alcool, svolgonsi vapori d'etere acetico di odore caratteristico — Odore proprio dell'acido acetico operando senz'alcool.
Fluoruri . .	Gas fumoso che corrode il vetro. I fluoruri scaldati con acido solforico in vasi di vetro, o con del vetro, emettono fluoruro di silicio che precipita in bianco a contatto di una superfice irrorata d'acqua.
Benzoico. .	I Benzoati neutri sono precipitati in rossiccio col cloruro ferrico. — L'acido solforico ne precipita l' acido benzoico cristallizzato.
Succinati. .	Si comportano come i benzoati — Anneriscono nn poco pel riscaldamento con l'acido solforico.

Avvertenza — Abbiamo precedentemente notato che alcuni *Sali misti* danno per la loro scomposizione dei prodotti non corrispondenti alla più semplice natura del sale.

Cloruri e Azotati, emettono cloro e vapori nitrosi — Cloruri e Cromati, vapori d'acido clorocromico etc.

Il cloruro mercurioso, il clornro mercnrico, ed il cloruro di stagno, non emettono vapori d' acido cloroidrico sotto la influenza dell' acido solforico concentrato etc.

Reagente, Acido Solforico concentrato

Si decompongono per riscaldamento a secco

Senza separazione di carbone	Con separazione di carbone
Ossalico — Svolge anidrido carbonico ed ossido di carbonio — L'Ossalato di calce è insolubile nell'acido acetico.	**Tartarico** — Odore di zucchero bruciato. Il bitartrato potassico è poco solubile nell'acqua. Il Tartrato di calcio *è solubile* a freddo nel cloruro d'ammonio e in KOH.
Formico — Svolge puro ossido di carbonio che arde con fiamma violetta.	**Racemico** — Il racemato di calce *è insolubile* nel cloruro d'ammonio.
Cianoidrico — Svolge ossido di carbonio ed ammoniaca (intendi i cianuri).	**Citrico** — Con eccess: d'acqua di calce, ed ebollizione, precipita a freddo, si ridiscioglie.
Cianico — Svolge anidrido carbonico, insiememente ad alcun poco d'acido cianico non decomposto che irrita gli occhi.	**Malico** — Non precipita con l'acqua di calce nè a caldo nè a freddo. Diversissimo in ciò dagli acidi tartarico, racemico e citrico.
Solfocianico — Come l'acido cianoidrico (*Cianuri*) peraltro con separazione di zolfo.	**Tannico** - Precipitato bianco, viscoso con la gelatina — Blù coi sali ferrici.
Cromico — Emette ossigeno — La soluzione diventa bruna o verde — Un cromato col sale microcosmico dà una perla verde.	**Gallico** — Non precipita con la gelatina — Precipita in azzurro assai bruno o nerastro col persolfato o cloruro ferrico.
Iposolforoso — Emette anidrido solforoso con zolfo libero. Gli iposolfiti alcalini convertonsi in solfuri pel riscaldamento — Gli altri sali politionici, o gli acidi comportansi in eguale maniera.	**Urico** — Dagli urati solubili è precipitato in polvere bianca dagl'acidi cloroidrico, nitrico etc. Evaporato con l'acido nitrico dà un residuo che per l'ammoniaca diventa purpureo.

Avvertenza — I formiati ed i cianuri a contatto dell'*acido solforico diluito* si decompongono affatto, ma gli acidi possono svolgersi senza la soprannotata scomposizione, o almeno questa verificarsi soltanto in parte. — I Ferrocianuri, ed i Ferricianuri, si comportano con l'acido solforico concentrato come i cianuri. Del resto, le loro soluzioni sono esuberantemente caratterizzate dal loro modo di comportarsi a contatto dei sali ferrosi o ferrici. *(Vedi).*

Ricerca degli Acidi per via liquida

Composti solubili

Generalità

Ricordi lo studioso quanto precedentemente avvertimmo intorno alla precipitabilità degli acidi mediante il cloruro baritico, vale a dire che essendo neutra la lor soluzione salina, possono primieramente comprendersi in due gruppi distinti, cioè:

	Precipitabili da $BaCl^2$			Non precipitabili da $BaCl^2$	
Acidi	Arsenioso	– Arsenicico	Acidi	Solfidrico	– Cloroidrico
	Cromico	– Solforico		Bromoidrico	– Jodoidrico
	Solforoso	– Ossalico		Cianoidrico	– o Prussico
	Carbonic:	– Fosforico		Azotico	– Azotoso
	Borico	– Silicico etc:		Clorico	– Perclorico

I precipitati prodotti dal cloruro baritico nelle soluzioni neutre dei sali corrispondenti agli acidi sopracitati, sono solubili, (o non lo sono) negli acidi diluiti cloroidrico, o azotico.

Sono solubili negli Acidi	Il Solfito	— il Fosfato	di Barite
	Il Carbonato	— Il Fluoruro	
	L' Ossalato	— Il Borato	
	Il Tartrato	— Il Citrato	
	L' Arseniato	— L' Arsenito etc:	

È insolubile assolutamente il solfato; e sono insolubili relativamente il seleniato, ed il fluosilicato.

Tuttociò premesso, una delle prime ricerche da instituirsi sopra la soluzione è quella di constatare se essa sia *acida, neutra o alcalina.*

E poichè, parecchi acidi non possono ben constatarsi che in soluzioni affatto neutre, o leggiermente alcaline, fa d'uopo per lo più eliminare tutti i metalli contenuti nella soluzione proposta, eccetto quelli alcalini. Ciò può conseguirsi a seconda, o col solfido idrico, o col solfuro d'ammonio, ovvero col carbonato d'ammoniaca, secondo la precipitabilità dei metalli *(Vedi quello che già ne dicemmo).* — Si eliminano infatti mediante il solfido idrico,

l'arsenico, l'antimonio, lo stagno, l'oro, il platino, il mercurio, l'argento, il piombo, il rame, il cadmio, il bismuto, il palladio. — Mediante il solfuro d'ammonio rimuovonsi il nickel, il cobalto, il ferro, il manganese, lo zinco; e come idrati l'alluminio, il cromo, il cerio, il didimio, etc. etc. — Ricorderà lo studioso che possono ancora venire precipitati dal solfuro d'ammonio in liquidi acidi, ed in presenza degli acidi fosforico, ossalico, borico, e fluoroidrico,

Il Magnesio, ed il Calcio, lo Stronzio, ed il Bario.

Il Carbonato d'ammonio può eliminare dalla proposta soluzione il bario, lo stronzio ed il calcio. Peraltro fa d'uopo far bollire il liquido misto, per determinare la completa separazione dei metalli terrosi sopraccitati.

1° Gruppo

Acidi precipitabili dal Cloruro di Bario

Arsenioso, Arsenicico, Solforoso, Solforico, Ossalico, Borico, Carbonico etc.

Soluzioni neutre.

Premesso che parte della soluzione acidulata alcun poco d'acido cloroidrico non abbia dato indizj della presenza nè dell'acido arsenioso, o arsenicico, ed anco neppure di un cromato *(Vedi precedent.)* tratterassi il liquido primitivo mediante il cloruro di bario. Ottiensi un precipitato il quale sarà solubile, od insolubile nell'acido cloroidrico aggiunto in sensibile eccesso.

a - Il precipitato è affatto insolubile. — (*Solfato*).

Nel liquido primitivo neutro, l'acetato di piombo provocherà la formazione di un precipitato bianco (*Solfato di piombo*), insolubile (o quasi) nell'acido cloroidrico, e nell'acido azotico.

b - Il precipitato è semplicemente solubile.

(Esso è un *Solfito* o un *Fosfato etc.*).

In tal caso, aggiungerassi dell'acido solforico alla soluzione primitiva, e si scalderà leggiermente.

Fenomeni { *a* - L'Acido determina lo svolgimento d'un gas
b - L'Acido non svolge alcun gas

a - Se il gas che si svolge ha l'odore dello zolfo che brucia, e colorisce in verde la soluzione del cromato di potassa, quel gas è d'*Acido solforoso.*

È *Acido fluoridrico* se il gas corrode il vetro, ed avendo di ciò alcuno indizio, constaterassi il fatto mescolando alcun poco del sale in polvere con della sabbia, o del vetro, e dell'acido solforico. — Tal misto sviluppa pel riscaldamento un gas che a contatto dell'acqua, produce della silice gelatinosa, e dell'acido idrofluosilicico (*Vedi pag: 784*).

È *Acido ossalico*, se il gas che si svolge dalla soluzione per opera dell'acido solforico, è un misto di acido carbonico, ed ossido di carbonico. — La natura di questo gas misto, constatasi,

1° - Con la Potassa che assorbe l'Acido carbonico

2° - Per la combustione del Gas residuale (CO).

Del resto, la soluzione primitiva precipita in bianco mediante il solfato di calce — ed il precipitato è insolubile nell'acido acetico. — Tal precipitato asciutto e riscaldato convertesi in carbonato. (*Il Sale era un Ossalato*).

b - *L'Acido non svolge alcun gas.* — La soluzione contiene un *Borato* o un *Fosfato* o un *Silicato.* — Fa d'uopo cimentare in tal caso la soluzione primitiva con lo azotato d'argento.

L'Azotato d'argento	Precipita in bianco	I Borati I Carbonati
	Precipita in giallo	I Fosfati ordinari

Completerassi la cognizione imperfettamente acquistata constatando rispetto all'acido borico, che la soluzione primitiva resa acida assai con l'acido solforico e riscaldata, depone una sostanza bianca cristallizzata dopo il raffreddamento. — D'altronde il sale solido misto a poco acido solforico e a dell'alcool, comunica alla fiamma di questo un colore verde caratteristico.

Quanto all'acido orto-fosforico (*fosfati ordinari*) già indicati dal precipitato giallo prodotto dallo azotato d'argento, accerterassene la natura per questo, cioè che aggiungendo alla soluzione primitiva un poco di solfato di magnesia e dell'ammoniaca, se ne precipita il doppio fosfato cristallino, bianco, di cui altrove dicemmo *(Vedi pag. 711 e 719)*. — Ancora una soluzione di solfato di calce precipita in bianco, il liquido primitivo, ed il precipitato (*Fosfato calcareo*) è solubile nell'acido acetico.

Finalmente, se dalla soluzione proposta si precipita per l' aggiunta dell' acido una sostanza gelatinosa, il sale così decomposto sarà un *Silicato. (Vedi p: 1138).*

2° Gruppo

Acidi non precipitabili dal Cloruro di Bario

Cloroidrico, Bromoidrico, Jodoidrico, Cianoidrico, Azotico, Clorico etc.

Premesso che la soluzione non contenga nè borati, nè ossalati, i quali potrebbero non essere precipitati dal cloruro di bario,(1) acidulerassi d'acido azotico il liquido primitivo, e quindi vi si verserà dello azotato d'argento.

a - **Non si produce precipitato** { **Il sale è Azotato** / **Il sale è Clorato** }

Tutti gli altri sali di questa categoria eccetto il *Cianuro di mercurio* producono un precipitato col reagente argentico — Dovrassi pertanto eliminare il dubbio della presenza del cianuro di mercurio, aggiungendo alcun poco d'acido cloroidrico e del ferro alla soluzione primitiva; — il mercurio si precipita, mentrechè il ferro passa nel liquido come cloruro, e basta versare alcun poco di potassa nel misto, per avere i segni indubitabili della natura cianurica del composto, per lo azzurro di Prussia che subitamente si forma.

(1) Gli ossalati con l'acido solforico danno anidrido carbonico, e ossido di carbonio in misto gassoso. — I borati scomposti con l'acido solforico, colorano in verde la fiamma dell'alcool.

D'altronde, se alcun poco del sale solido si riscaldi con del carbone, o del cianuro di potassio, si produrrà sempre una deflagrazione o una detonazione se si abbia che fare con un azotato o con un clorato. — Il cianuro di mercurio non dà luogo a siffatti fenomeni.

Dato pertanto che il sopracitato fenomeno si verifichi aggiungerassi dell' acido solforico concentrato alla soluzione primitiva. Ora, se questa contenesse un clorato, se ne svolgerebbe un gas giallo verdastro. — D'altra parte, il residuo che lascia pel riscaldamento un poco del sale concreto, sciolto nell'acqua, precipita in cloruro la soluzione dello azotato d'argento.

Gli Azotati emettono per l'azione dell'acido solforico un vapore acido scolorito — Constaterassi la natura azotica del proposto sale, aggiungendo alla soluzione un piccolo cristallo di solfato di ferro, e dell'acido solforico concentrato. — Il sale ferroso colorirassi in bruno più o meno fortemente. — Una laminetta di rame immersa nel misto acido sopra indicato, provoca lo sviluppo di vapori rutilanti.

b Si produce un precipitato { **Solfuro — nero** (Ag^2S) / **Cloruro — Cianuro — bianchi** / **Joduro — Bromuro — giallastri**

Facilissimo è constatare la natura solfurea del precipitato; esso è nero, e l'acido cloroidrico ne svolge dell'idrogeno solforato riconoscibilissimo.

Gli altri precipitati distingueransi respettivamente pei seguenti caratteri:

L'Ammoniaca scioglie { **Difficilmente lo Joduro d'Argento** / **Facilmente il Cloruro, il Cianuro etc:**

Quindi se il precipitato ottenuto non si discioglie nell'ammoniaca, acquisteremo in appresso la certezza che trattisi di un'joduro, cimentando col cloruro di palladio la soluzione primitiva, la quale precipita in nero, ed il precipitato *(joduro palladico)* bene è solubile nell'ammoniaca, ma non già nell'acido. D'altra parte, l'aggiunta di un poco di colla d'amido, e di qualche goccia d'acido azotico o d'acqua di cloro al liquido primitivo, basterà a dimostrarvi lo jodio patentemente.

Ma se il precipitato argentico si scioglie facilmente nell'ammoniaca, la questione è ridotta a constatare se il composto aloido sia bromuro, cloruro o cianuro.

Il *Cloruro d'argento* è bianco, e solubilissimo nell'ammoniaca.

Il *Bromuro d'argento* è bianco-giallastro, e difficilmente si scioglie nell'ammoniaca.— Il *Cianuro argentico* è bianco, ed è pur esso poco solubile nell'ammoniaca. — Ma oltre a questo carattere di differenza approssimativa, constateremo quelli che valgono effettivamente ad una speciale dimostrazione analitica.

Il sale è un *Cloruro*, se lo azotato di piombo e l'azotato mercurioso producono dei precipitati bianchi, nella soluzione originale dei quali precipitati, quello mercurioso è insolubilissimo, e quello di piombo è poco solubile. Svolgesi del cloro da un misto del sale concreto con un poco di biossido di manganese e d'acido solforico.

Il precipitato è di *Cianuro d'argento* se riscaldato dentro un tubetto lascia per residuo dello argento metallico. D'altra parte, la soluzione primitiva commista ad alcun poco di acido cloroidrico, di potassa, e di solfato ferroso-ferrico, precipita in azzurro prussico.

Finalmente, il precipitato è un *Bromuro;* ed in tal caso trattando il sale con un poco di cloro o con dell'acido azotico, ovvero ancora riscaldandolo con un poco d'acido solforico e di biossido di manganese, se ne svolgerà del vapore di bromo.

Tale è il procedimento sistematico che solo può utilmente seguirsi quando non si abbia alcuno indizio della natura dell'acido che ci proponiamo di constatare. — Ben può abbreviarsi tutta questa ricerca, se si abbia certezza che la sostanza proposta non contenga nè acidi metallici, (arsenioso, arsenico, cromico, etc:) nè acido ossalico. In questo più limitato campo d'analisi qualitativa, puossi procedere secondo le norme che compendiosamente significhiamo nella seguente tavola.

TAVOLA

Per la ricerca dei Cloruri-Bromuri-Joduri-Cianuri-Azotati-Clorati-Borati-Acetati-Solfuri Solfiti-Solfati-Carbonati-Ossalati-Tartrati-Fosfati e Citrati nelle soluzioni neutre acquose.

L'Acido solforico decompone	Il Cloruro di Bario precipita	Il Cloruro di Calcio precipita	Lo Az: d'Argento precipita	Il Cloruro ferrico precipita	Non sono precipitabili
Solfuri / **Solfiti** / **Carbonati** } con effervescenza Svolgonsi Solfido id: Acido solforoso Acido carbonico riconoscibili all'odore **Cianuri** con produzione dell'odore dell'acido prussico **Acetati** con svolgim: d'acido acetico, a caldo, riconoscibile all'odore	**Borati** **Solfiti** **Solfati** **Carbonati** **Ossalati** **Tartrati** **Fosfati** **Citrati** Di tutti questi, il solo Solfato baritico è insolub: nell'ac: cloroidrico — Il Tartrato e il Citrato si carbonizzano scaldati sul platino — Il Solfito, il Carbon: fanno effervescenza con gli acidi.	**Borati** — **Ossalati** **Solfiti** — **Tartrati** **Solfati** — **Fosfati** **Carbonati** — **Citrati** Di tutti questi, il solo solfato di calce si scioglie in molta acqua. Il borato, il tartrato, il citrato sciolgonsi nel cloruro d'ammonio. Tutti sono solubili nell'acido acetico, tranne l'ossalato. Tutti sono solubili nell'acido cloroidrico. Il tartrato, il citrato si carboniz: scald: sul platino. I solfiti e carbon: fanno eferv: con gli acidi.	**Cloruri** — bianco **Bromuri** — bianco **Joduri** — giallo **Cianuri** — bianco **Borati** — bianco **Solfuri** — nero **Solfiti** — bianco **Carbonati** — bianco **Ossalati** — bianco **Tartrati** — bianco **Fosfati** — bianco **Citrati** — bianco Sciolgonsi tutti nell'acido azotico diluito, tranne il cloruro, il bromuro, lo joduro, il cianuro.	**Borati** — giallo **Solfuri** — nero **Carbonati** — rossic: **Ossalati** — giallo Fosfati, (bi) giallo. Con gli acetati il precipitato è rosso, se la soluzione è neutra.	Non si ottiene alcun precipitato Cimentare la soluzione co' reagenti adattati; 1° - Per l'acido azotico; 2° - Per l'acido clorico. *(V: preced:)*

SEPARAZIONE DEGLI ACIDI OSSALICO—TARTARICO—CITRICO—MALICO			
Aggiungi Cloruro di calcio ed Acqua di calce fino a reaz: alcalina			
Precipitansi		**Sciolgonsi**	
L'Ossalato — ed il Tartrato di Ca:		Il Citrato e il Malato di Ca:	
Fa digerire a freddo con Potassa		Scalda ad ebollizione	
Rimane	Si scioglie	Precipita	Si scioglie
L'ossalato di calce	Tartrato di calce	Il Citrato di calce	Il Malato di calce
Insolubile in ac: ac: Insolub: in clor: ram: Solubile in ac: clor:	La ebollizione gelatinizza il liquido, raffred: chiarifica	Questo sale è solubile in una soluz: di cloruro rameico	Evapora-Aggiungendo dell'alcool. Il sale rimane

---

Per lo accertamento delle indicazioni qualitative, ottenute procedendo nei modi che abbiamo esposto, vegga lo studioso ai nomi dei corpi in particolare — *(Indice generale)*.

CORPI ELEMENTARI

Simboli — E pesi atomici o proporzionali

Simboli	NOMI DEI CORPI	Pesi atomici	Simboli	NOMI DEI CORPI	Pesi atomici
H	**Idrogeno**	1	Y	Ittrio	64,3
Fl	**Fluoro**	19	Th	Torio	231,5
Cl	Cloro	35,5	Mg	Magnesio	24
Br	Bromo	80	Zn	Zinco	65
Jo	Jodio	127	Cd	Cadmio	112
O	**Ossigeno**	16	Hg	**Mercurio**	200
S	Zolfo	32	Pb	Piombo	207,5
Se	Selenio	80	Ag	Argento	108
T	Tellurio	129	Cr	**Cromo**	53,5
N	**Azoto**	14	Mn	Manganese	55
Ph	Fosforo	31	Fe	Ferro	56
As	Arsenico	75	Ni	Nickelio	59
Sb	Antimonio	122	Co	Cobalto	59
Bi	Bismuto	210	Cu	Rame	63
C	**Carbonio**	12	Al	**Alluminio**	27,5
Si	Silicio	28	Zr	Zirconio	89,6
Ti	Titanio	50	Ce	Cerio	92
Sn	Stagno	118	La	Lantanio	92,8
Ta	Tantalio	230	D	Didimio	96
Nb	Niobio	94	U	Uranio	120
B	**Boro**	11	Mo	**Molibdeno**	96
Li	Litio	7	Vd	Vanadio	68,5
Na	Sodio	23	Wo	Tungsteno	184
K	Potassio	39		Indio	ignoto
Ru	Rubidio	85	An	**Oro**	196,5
Cs	**Cesio**	133		Tallio	204
Ca	Calcio	40	Ro	**Rodio**	104
Sr	Stronzio	87,5	Ru	Rutenio	104
Ba	Bario	137	Pd	Palladio	106,5
Er	Erbio	ignoto	Pt	**Platino**	197
Te	Terbio	ignoto	Ir	Iridio	197
Gl	**Glucio**	14	Os	Osmio	197

TAVOLA DEI CORPI ELEMENTARI

e di alcuni principali composti esprimenti la loro quantivalenza chimica

1° - Monadi — Elementi univalenti, ovvero Corpi semplici per lo più equivalenti ad un atomo d'Idrogeno.

ELEMENTI	Simboli	Peso atomico	COMPOSTI	Formula
Bromo. . . .	Br	80	Acido Bromoidrico. . .	H Br
Cloro.	Cl	35,5	Cloruro di Sodio. . . .	Na Cl
Cesio.	Cs	133	Bromuro di Cesio . . . Idrato di Cesio.	Cs Br Cs H O
Fluoro. . . .	Fl	49	Acido Fluoridrico. . . Spato-fluoro.	H F $Ca F^2$
Idrogeno. .	H	1	Acido Cloroidrico . . . Acqua	H Cl $H^2 O$
Jodio.	I	127	Joduro di Potassio. . .	K I
Litio	L	7	Cloruro di Litio	L Cl
Potassio . .	K	39	Fluoruro di Potassio . Idrato di Potassa . . .	K F K O H
Rubidio. . .	Rb	85	Cloruro di Rubidio . .	Rb Cl
Argento. . .	Ag	108	Cloruro d'Argento. . .	Ag Cl
Sodio.	Na	23	Bromuro di Sodio. . .	Na Br
Tallio	Tl	204	Joduro di Tallio. . . . Nitrato di Tallio. . . .	Tl I $Tl Az O^3$

2° - Diadj — Elementi bivalenti, o generalmente equivalenti a due atomi di Idrogeno.

ELEMENTI	Simboli	Peso atomico	COMPOSTI	Formula
Bario.....	Ba	173,0	Cloruro di Bario..... Barite...........	$Ba\,Cl^2$ $Ba\,O$
Cadmio....	Cd	112,0	Ossido di Cadmio.... Cloruro di Cadmio...	$Cd\,O$ $Cd\,Cl^2$
Calcio....	Ca	40,0	Calce............ Cloruro di Calcio....	$Ca\,O$ $Ca\,Cl^2$
Cerio.....	Ce	92,0	Ossido Rosso di Cerio. Cloruro di Cerio.....	$Ce^2\,O^3$ $Ce\,Cl^2$
Cromo....	Cr	52,0	Ossido verde di Cromo. Cloruro di Cromo....	$Cr^2\,O^3$ $Cr\,Cl^2$
Cobalto...	Co	59,0	Cloruro di Cobalto...	$Co\,Cl^2$
Rame.....	Cu	63,5	Ossido nero........ Cloruro di Rame....	$Cu\,O$ $Cu\,Cl^2$
Didimio...	D	96,0	Ossido di Didimio....	$D\,O$
Glucinio ..	G	9,3	Glucina..........	$G\,O$
Ferro.....	Fe	56,0	Ossido rosso....... Cloruro ferroso.....	$Fe^2\,O^3$ $Fe\,Cl^2$
Lantano ..	La	92,0	Ossido di Lantano...	$La\,O$
Piombo...	Pb	207,0	Litargirio......... Cloruro di Piombo...	$Pb\,O$ $Pb\,Cl^2$
Magnesio..	Mg	24,0	Magnesia......... Cloruro di Magnesio..	$Mg\,O$ $Mg\,Cl^2$
Manganese	Mn	55,0	Ossido nero......., Cloruro di Manganese.	$Mn\,O^2$ $Mn\,Cl^2$
Mercurio..	Hg	200,0	Calomelano........ Sublimato Corrosivo..	$Hg^2\,Cl^2$ $Hg\,Cl^2$
Nikel.....	Ni	59,0	Ossido di Nikel..... Cloruro di Nikel.....	$Ni\,O$ $Ni\,Cl^2$
Ossigeno..	O	16,0	Acqua..........	$H^2\,O$
Palladio...	Pd	106,5	Ossido di Palladio... Cloruro di Palladio...	$Pd\,O$ $Pd\,Cl^2$
Selenio...	Se	79,5	Anidrido selenioso...	$Se\,O^2$
Stronzio...	Sr	87,5	Stronziana........ Cloruro di Stronzio..	$Sr\,O$ $Sr\,Cl^2$
Solfo.....	S	32,0	Acido monoidrato.... Idrogeno solforato....	$H^2\,S\,O^4$ $H^2\,S$
Telluro...	Te	129,0	Tellurato di potassa..	$K^2\,Te\,O^4$
Torio.....	Th	119,0	Torina...........	$Th\,O$
Uranio....	U	120,0	Ossido d'Urano..... Cloruro d'Urano.....	$U^2\,O^3$ $U\,Cl^2$
Zinco.....	Zn	75,5	Blenda........... Cloruro di Zinco....	$Zn\,S$ $Zn\,Cl^2$

3° - Triadi — Elementi triequivalenti — ovvero equivalenti per lo più a 3 atomi d' Idrogeno.

ELEMENTI	Simboli	Peso atomico	COMPOSTI	Formula
Alluminio .	Al	27,5	Allumina	$Al^2 O^3$
Antimonio.	Sb	122,0	Solfuro d'Antimonio . .	$Sb^2 S^3$
Arsenico . .	As	75,0	Acido arsenioso . . . . . Cloruro d'arsenico. . . .	$As^2 O^3$ $As Cl^3$
Bismuto. . .	Bi	210,0	Cloruro di Bismuto. . .	$Bi Cl^3$
Boro.	B	10,9	Cloruro di Boro. . . . . Anidrido boracico. . . .	$B Cl^3$ $B^2 O^3$
Oro	Au	196,6	Cloruro d'Oro	$Au Cl^3$
Azoto.	N	14,0	Acido Nitrico. . . . . . . Ammoniaca.	$H N O^3$ $Az H^3$
Fosforo . . .	Ph	31,0	Idrogeno fosforato. . . . Anidrido fosforico. . . .	$Ph H^3$ $Ph^2 O^5$
Rodio.	Ro	104,3	Doppio Clor: di Rodio e di Sodio.	$NaCl+RoCl^3$

4° - Tetradi — Elementi quadrivalenti — ovvero equivalenti per lo più a 4 atomi d' Idrogeno.

ELEMENTI	Simboli	Peso atomico	COMPOSTI	Formula
Carbonio. .	C	12,0	Anidrido Carbonico. . . Carburo tetraidrico. . .	$C O^2$ $C H^4$
Niobio	Nb	95,5	Anidrido niobico. . . . . Cloruro di Niobio	$Nb O^4$ $Nb Cl^4$
Platino . . .	Pp	197,0	Clornro solub. di Platino	$Pt Cl^4$
Silicio	Si	28,0	Silice . . . . Cloruro di Silicio	$Si O^2$ $Si Cl^4$
Tantalio . .	Ta	138,0	Anidrido tantalico. . . . Cloruro di Tantalio . . .	$Ta O^2$ $Ta Cl^4$
Stagno . . .	Su	118,0	Ossido di Stagno . . . . Cloruro di Stagno . . .	$Sn O^2$ $Sn Cl^4$
Titanio . . .	Ti	50,0	Rutilio . . . . Clornro di Titanio . . .	$Ti O^2$ $Ti Cl^4$
Zirconio. . .	Zr	89,5	Zirconia . . . . Cloruro di Zirconio. . .	$Zr O^2$ $Zr Cl^4$

ANALISI — TOSSICOLOGIA

Procedimento generale

Le sostanze venefiche che meno infrequentemente possono formare subietto di una ricerca tossicologica sono, oltre il fosforo ed i composti fosforici;

1° - I Composti	Del Mercurio — dell'Arsenico — del Bismuto Dell'Antimonio — del Piombo — del Rame
2° - Gli Acidi	Solforico — Azotico — Cloroidrico Ossalico — Cianoidrico — o Prussico
3° - Gli Alcaloidi	Dell'Oppio — (Morfina — Tebaina etc:) Degli Strychnos — (Stricnina — Brucina etc:)

I quali composti se sieno scevri di sostanze organiche vuoi alimentari, o di dejezione, o viscerali, e soli o commisti, debbonsi esaminare secondo le norme che già descrivemmo dell' analisi qualitativa. — Ma se la questione proposta concerna la constatazione del veleno in sostanze cibarie, o nelle materie del vomito, o nei visceri di un animale, in tali casi evidentemente non puossi far conto delle proprietà caratteristiche, che tali sostanze presentano sotto l' azione dei reagenti, inquantochè gli esperimenti cadono sopra prodotti più o meno complessi, nella promiscuanza dei quali sovente si celano affatto le manifestazioni dimostrative del composto venefico.

La semplice ispezione delle materie summentovate può bene spesso somministrare degli indizj valevolissimi per potersi guidare in una ricerca tossicologica, e circonscrivere le operazioni in un campo di molto più ristretta e facile investigazione. — Per esempio, può darsi che nelle materie del vomito, o per entro i visceri, l' odore tanto significativo dell'acido prussico si faccia sentire (ed in tal caso dovrassi procedere indilatamente nelle ricerche); ovvero ancora che qualche particella o di arsenico *(acido arsenioso)* o di sublimato corrosivo, o di verderame possa

vedersi, e direttamente isolarsi tra le materie alimentari, o nello stomaco o nelle sostanze degli intestini; — ed in tali circostanze la ricerca, come dicemmo, assai facilmente si circonscrive. Isolate tali particelle dalla congerie delle sostanze animali, si sottopongono a quelle speciali verificazioni, che abbiamo indicato trattando in particolare di qualsivoglia di questi composti.

Ma se nessuno indizio possa in tal guisa raccogliersi della natura della sostanza venefica, dovrassi la materia che è data come subbietto di esame, (alimenti, visceri, e dejezioni) assoggettare ad un procedimento generale di analisi, condotto per guisa che nessuna delle probabili sostanze venefiche possa sfuggire alla nostra investigazione. — Diremo di questo modo in appresso; ma intanto per sommi capi ci giova accennare, che le operazioni alle quali si debbono sottoporre (rigorosamente operando) le materie sospette sono le seguenti, cioè:

1°- Si diluiscono in quanto occorra con acqua stillata, si acidulano appena con acido tartarico, e si assoggettano ad una ebollizione moderatamente condotta nello apparecchio di Mitscherlich. *(Vedi pag: 705 e seg:)*. Se havvi del fosforo, le apparenze luminose lo manifestano; se havvi acido cianoidrico, o se v'eran cianuri alcalini, se ne hanno le prove nel prodotto della distillazione.

Vedi — Fosforo . . . . Pag. 705
Idem — Acido prussico. . . . . » 798

2° - La sostanza complessa che subì la ebollizione, e che non diè (per ipotesi) nè l'uno nè l'altro indizio, trarrassi dal matraccio, ed a bagno-maria verrà evaporata fino a secchezza in capsula di porcellana. — Il residuo si esaurirà di quanto vi sia di solubile nell'alcool puro e a 94 cent: *(Dens: = 0,810 ovvero 0,40 Cent:)* e la soluzione alcoolica pur sempre acidula, verrà a sua volta evaporata a secchezza. Il residuo conterrebbe nel caso affermativo gli *Alcaloidi* salificati, qualche sale di rame ec.

Siffatto residuo debbesi esaurire perfettamente con dell'etere puro, e la soluzione porrassi in disparte per ricerche di ben più remota cagione. *(Colchicina, Picrotoxina, Digitalina etc:)*. — I sali degli alcaloidi non si disciol-

gono nell'etere, e conseguentemente un tale trattamento non mira ad altro che a disceverare il prodotto alcaloidico da materie resinose, grasse, coloranti etc.

3° - Il residuo del trattamento etereo discioglierassi nell'acqua stillata, ed il soluto introdotto in un vaso cilindrico stretto ed a turacciolo smerigliato, renderassi alcalino non eccessivamente (ma in modo sensibile) con del carbonato di soda (1) o della soda caustica. — Sul liquido così alcalizzato si verserà dell'etere o del cloroformio, e fortemente e di *subito* agiterassi in modo che l'etere o il cloroformio per la meccanica promiscuazione, abbiano sciolto quanto dello alcaloide presunto possa essere stato posto in libertà dalla soda.

La soluzione eterea o cloroformica verrà separata dal misto acquoso *dopo alquante ore di riposo* (2) e si procurerà che la evaporazione quasi del tutto si compia sotto la campana della macchina pneumatica. – Tra gli alcaloidi volatili primeggia la *Nicotina*, la quale quando vi sia rimane in goccie oleaginose molto patenti, e molto alcaline, come residuo della evaporazione dei precitati solventi. L'odore n'è sommamente caratteristico; e da altra parte lo stesso suo vapore reagisce in modo molto deciso alcalinamente, sopra la carta bagnata di curcuma.

Gli altri alcaloidi, se non sia il caso della nicotina (o della *coniina)*, facilmente assumono forme cristalline, discernibili con la lente o col microscopio.

Se tali apparenze si veggano, sarà il caso di acidulare appena con una goccia (o meno) d'acido cloroidrico un tale residuo, evaporare il prodotto a secchezza a temperatura mitissima, scioglierlo quindi in una qualche goccia d'acqua stillata, e la soluzione del cloroidrato alcaloido, cimentare con destrezza mediante i reagenti appropriati alla dimostrazione degli alcaloidi in generale. Tutti gli alcaloidi sono dalle loro dissoluzioni, precipitati:

(1) Non bicarbonato, ma Na^2CO^3 — Per es: nel caso della presenza della stricnina il bicarbonato sodico non ne provocherebbe la precipitazione, e questa invece vogliamo.

(2) Bisogna affatto evitare che parte alcuna del liquido acquoso non sia trascinata promiscuamente con l'etere, o col cloroformio.

1° - Dal Clorn̈ro platinico in giallastro;

2° - Dall' Joduro di potassio jodurato in rosso;

3° - Dall'Acido tannico in bianco;

4° - Dall' Joduro doppio di mercurio e potassio (1).

Per questi segni caratteristici dedurrassi la prova della esistenza di un alcaloide qual che si sia nella materia sospetta; e sarà il caso di determinarne la speciale natura con appropriate verificazioni. *(Vedi in appresso).*

(1) Questo reagente (che è di una squisita sensibilità) si prepara mediante:

Sublimato corrosivo (biclor: mercur:). . . .	*Grammi*	13,516
Joduro di potassio	»	49,000
Acqua stillata	*Litri*	1,000

a volume esatto di 1 litro. — Tal reagente debbesi versare nella soluzione alcaloidica, e non all' inversa. Esso è così efficace che vale a dimostrare la presenza degli alcaloidi nelle proporzioni seguenti, cioè:

1 Cent: Cub: della Soluzione precipita

1/10000	d'equivalente	d' Aconitina	= Gr:	0,0267
1/20000	—	d' Atropina	= »	0,0145
1/20000	—	di Narcotina	= »	0,0213
1/20000	—	di Stricnina	= »	0,0167
1/20000	—	di Brucina.	= »	0,0233
1/20000	—	di Veratrina	= »	0,0269
1/30000	—	di Morfina (2 equiv:).	= »	0,0200
1/20000	—	di Conicina	= »	0,0041
1/40000	—	di Nicotina	= »	0,0040
1/60000	—	di Chinina.	= »	0,0118
1/60000	—	di Cinconina. . . .	= »	0,0102
1/60000	—	di Chinidina	= »	0,0120

La soluzione alcaloidifera può essere neutra, acida, ovvero ancora leggiermente alcalina. — E neppure osteggiano la sensibilità di tal reagente, la presenza dell' amido, della gomma, dell' albumina, e non dell'acido tannico. — Tanto è efficace che vale a dar segni della presenza dei seguenti alcaloidi, tuttochè contenuti in soluzione nelle esiguissime proporzioni che accenniamo, cioè:

Narcotina.	Proporzione	1/60000
Nicotina	»	1/25000
Stricnina	»	1/150000
Brucina	»	1/150000

Tuttociò secondo Ressler, il quale afferma potersi con tal reagente eziandio separare gli alcaloidi tutti dall' ammoniaca.

4° – Quando lo scopo della ricerca tossicologica non siasi valevolmente raggiunto con queste investigazioni, rimarrà pur sempre il sospetto del veneficio per alcuno dei sovraccennati composti metallici. Nel corso di questo trattato abbiamo più volte avuto occasione di esporre il procedimento, col quale può conseguirsi la distruzione della sostanza organica comunque complessa ella sia. — I prodotti liquidi in generale debbonsi per evaporazione ridurre a secchezza; le sostanze solide sminuzzate si sottopongono a dirittura all'azione distruggente dell'uno o dell'altro dei miscugli seguenti, cioè:

a – **Dell'Acido cloroidrico e del Clorato potassico;**

b – **Dell'Acido idrocloro-nitrico;**

c – **Dell'Acido solforico in apparecchio distillatorio;**

d – **Del Nitro fuso e della Potassa caustica (1).**

L'esame della materia residuale dell'uno o dell'altro di cosiffatti trattamenti, vuolsi condurre come se avessimo a fare con un prodotto affatto inorganico; — e cioè dirigerassi la ricerca alla constatazione della presenza:

(1) **Distruzione delle sostanze organiche**

Procedimenti generali

La presenza di *sostanze organiche* in forma liquida o solida, è spesso sorgente d'errore o d'imbarazzo nella ricerca dei varj metalli, e segnatamente dell'arsenico, e dell'antimonio, mediante lo apparecchio di Marsh. — Non si può far conto degli effetti esercitati dai varj reagenti in liquidi più o meno densi, o viscosi, torbidi o coloriti, nè del precipitato prodotto dal gas idrogeno solforato in un misto quale resulta per es: dalla ebollizione protratta di visceri, con acqua acidulata d'acido azotico etc. — Varj processi furono successivamente proposti per eliminare o distruggere la materia organica, solida o liquida, in cui si presupponga esistere un veleno metallico.

Pratica migliore sarà sempre lo eliminarla del tutto, e questo scopo si può rapidamente raggiungere, carbonizzandola mediante l'acido solforico puro e concentrato.

Se la sostanza è solida, fegato, carne muscolare etc: porrassi tagliata in piccoli pezzi dentro una capsula di porcellana, e meglio assai se dentro una storta relativamente molto capace) unitamente ad $^1/_6$ in peso d'acido solforico puro; il misto scalderassi finchè appariscano vapori solforici. — La carbonizzazione si compie senza molto rigonfiamento della materia se può agitarsi continuamente mediante una bacchetta di vetro. Ridotto il

1° - Dei Metalli precipitabili dal Solfido idrico;

2° - Dei Solfuri solubili nel Solfuro d'ammonio;

Tra i primi in liquidi leggiermente acidi possono trovarsi promiscuati l'arsenico, l'antimonio, il piombo, il mercurio, il bismuto etc. — tra i secondi, cioè come solfuri solubili nel solfidrato ammonico, il solfuro di arsenico, quello d'antimonio, di stagno, d'oro, etc.

Pertanto, dato che il solfido idrico abbia provocato la formazione di un precipitato, il colore di questo può già dare un valevole indizio del radicale quesito; e quando questo carattere non ci sovvenga, tratterassi il precipitato raccolto con una soluzione di solfidrato ammonico, il quale scioglie come dicemmo i solfuri stibico e arsenicale. — Il trattamento definitivo di questa soluzione solfurea consiste nella sua evaporazione a secchezza, e nella combustione del residuo mediante un miscuglio di carbonato e di nitrato di soda. — In siffatta guisa se mai vi fosse promiscuanza di arsenico e di antimonio, avremmo quest'ultimo in condizione di metantimoniato di soda insolubile, e lo arsenico tutto come arseniato solubilissimo. (*Vedi pag*: 862). — Noi non ripetiamo i dettagli

carbone friabile e quasi secco si lascia raffreddare la capsula, quindi vi si affonde mediante una pipetta una piccola quantità d'acido azotico concentrato, o d'acqua regia se vuolsi, ma contenente un eccesso d'acido azotico, ovvero d'acido tartarico se siavi sospetto dello antimonio.

L'arsenico per es: ove n'esista nella materia in esame, viene così ridotto in acido arsenicico che è quasi fisso e solubilissimo. — Scaldasi moderatamente il misto dell'acido e del carbone fino a ridurlo a secchezza, e quel che rimane si tratta a riprese ed a caldo con acqua stillata. Essa trae seco l'acido arsenicale; si filtra adunque e si sottopone allo esperimento nell'apparecchio di Marsh. — (Gli altri metalli similmente passano in soluzione).

Il prodotto volatile condensato nel recipiente durante la reazione, ove siasi (come vuole rigore maggiore d'esperienza) operato dentro una storta, dovrassi sottoporre ad un' investigazione particolare coi reagenti, ed eziandio nello apparecchio di Marsh.

Trattandosi d'orina, o d'altri liquidi organici, o contenenti sostanze organiche di origine qualsivoglia, si mescoleranno con una proporzionata quantità d'acido solforico puro, e quindi procederassi alla evaporazione, ed alla finale carbonizzazione in una storta di vetro. Il prodotto della distillazione può di sovente contenere alcuna traccia d'arsenico per cui non debbe essere mai trascurato. — Bene è vero che l'orina acidulata di Ch H può anco prestarsi alla diretta precipitazione dei contenuti metalli, mediante il solfido idrico.

delle esperienze confermative dei resultati ottenuti, inquantochè già ne trattammo nello studio di questi singoli radicali (*Arsenico ed Antimonio*). La prova dello arsenico desumerassi principalmente dalle macchie, e dagli altri suoi segni che sono ottenibili mediante lo apparecchio di Marsh. *(Vedi pag: 828 e seguito)*. Lo stesso dicasi dello antimonio.

In quanto al *Rame*, al *Piombo*, ed al *Mercurio*, ben possono aversene gli indizi anco direttamente dal liquido resultante dalla distruzione della sostanza organica, mediante l'acido cloroidrico ed il clorato potassico.— Infatti, immergenda una ben forbita lamina di ferro in una parte del liquido istesso reso ammoniacale, può vedersi il rame metallico stratificato sopra la sua superficie. — E già l'ammoniaca istessa, pel coloramento cilestro che produce nella soluzione precitata, può dare indizio della presenza del *Rame*.

E quanto al *Piombo* sarebbe dato conoscerne i segni per l'aggiunta di qualche goccia di acido solforico puro e diluito; bene avvertendo che tal precipitato potrebbe

Gli altri espedienti di distruzione della sostanza organica in cosiffatte ricerche, sono la deflagrazione col nitro, o col clorato potassico e l'acido azotico; la combustione con l'acido azotico eolo; o la dissoluzione della materia in questione nella potassa caustica (a 10 o 15 per %).

Se non che, il processo più comunemente impiegato per la distruzione della materia organica nelle ricerche concernenti l'arsenico, è quello dell'acido solforico, mediante il quale si ottiene come vedemmo una massa carbonosa che debbesi irrorare con acido azotico, e sottoporre poi *dopo la eliminazione totale dei prodotti azotosi*, nell'apparecchio di Marsh.

Peraltro non bisogna dimenticare che due difetti possono appuntarsi a questo metodo, e cioè la persistente presenza di prodotti azotosi che osteggiano la produzione delle macchie arsenicali, (o la formazione dell'arseniaca), ed altresì il possibile disperdimento di alcun poco d'arsenico in condizione di cloruro volatile.

Egli è perciò che la preaccennata distruzione della materia organica, preferibilmente debbesi effettuare mediante l'acido cloroidrico ed il clorato potassico, per la reciproca azione dei quali composti, havvi produzione di cloro nascente che con molta efficacia distrugge le materie organiche. Questo processo ha inoltre il vantaggio di essere applicabilissimo alla ricerca di tutti i veleni metallici, lo che importa assai nella pratica, inquantochè il perito chimico non sempre conosce anticipatamente con qual natura di sostanza venefica abbia che fare.

Tale procedimento si effettua ponendo la sostanza che vuolsi distruggere dentro una capsula di porcellana, col proprio peso di acido cloroi-

eziandio essere prodotto da qualche sale baritico. — Del resto, è facilissimo differenziare l'uno dall'altro cotali prodotti.

E similmente potrebbesi ottenere una prova significantissima della presenza del *Mercurio*, solo immergendo nella soluzione acida summentovata, una lamina di rame ben lucido, il quale si copre di uno strato di mercurio splendente, per poco che siavi di tal metallo. — Inoltre, il cloruro stagnoso vi produce un precipitato bianco; e ancora può ripristinarne il radicale metallico in polvere grigia. *(Vedi del resto quello che relativamente esponemmo parlando della costatazione differenziale di questi metalli).*

Tale è il procedimento generale che rigorosamente condotto in tutte le sue pratiche spezialità, conduce ai più sicuri resultamenti in una ricerca tossicologica, quando nessuno indizio particolare possa servire di guida all'operatore. — Quanto ci facciamo ad esporre ulteriormente in merito di questo importante argomento, non è meno generale, ma v'è sottinteso il concetto che i segni della sostanza tossica abbiano ad essere più appariscenti.

drico purissimo e concentrato. La capsula scalderassi a bagno-maria e si aggiungerà a poco a poco il clorato di potassa alla mescolanza dell'acido e della materia organica.

Svolgonsi dal liquido (che qualche volta fiammeggia) dei prodotti clorosi ed ossigeno; e a poco a poco la sostanza organica si spoltiglia, si imbianca, e finalmente si disfa tutta in un liquido scorrevole, nel quale al più veggonsi rimanere degli avanzi di materia grassa discolorata. — Il misto si riscalda senza ulteriore aggiunta di clorato, fintantochè cessi di emanare cloro. Allora si filtra per tela o per carta, si lava il residuo, e nei liquidi riuniti si ricerca l'arsenico (o qualsivoglia altro veleno metallico) con gli opportuni reagenti. — Il precitato liquido prestasi del resto perfettamente alle prove dello apparecchio di Marsh.

Ancora puossi applicare il metodo della *dializzazione* per ottener separato in un liquido semplicemente acquoso da una complessa mistura organica, un composto venefico che sia solubile, cristallizzabile etc. Ma di questo modo di analisi terrassi conto più specialmente per la ricerca degli alcaloidi.

Nondimeno diciamo fin d'ora che esso si presta egregiamente ancora allo isolamento dei così detti veleni metallici, purchè riducansi previamente in composti solubili, o *cristalloidi*, appunto come più specialmente si dice in materia di questo processo. *(Vedi Dialisi pag. 132).*

Procedimento tossicologico in cui non si distrugge la sostanza organica

Noi supporremo pur sempre cho si abbia da fare con materie organiche molto complesse, come alimenti, dejezioni, prodotti cadaverici etc. etc.

Un primo esperimento consisterà nello esaminare una piccola parte delle materie liquide o semisolide, con un poco di carbonato di soda. Se il misto facciasi spumeggiante o effervescente, segno è che havvi un qualche acido libero *(solforico, nitrico, o cloroidrico)*. La speciale constatazione dell'uno o dell'altro di questi acidi, si può condurre nei modi che già precedentemente esponemmo, e che anco ricorderemo in appresso.

Giova dividere le materie tutte affidate alle nostre ricerche in 4 parti, delle quali come già fu avvertito, destinerassi:

La 1ª - A; alla ricerca degli Acidi;

La 2ª - B; alla ricerca del { Mercurio — Bismuto; Arsenico — Antimonio; Piombo — Rame — Zinco etc:

La 3ª - C; alla ricerca degli Alcaloidi;

e finalmente la 4ª terrassi in riserva per le esperienze confermatorie.

A — Gli Acidi

Dato pertanto che si abbiano ben manifesti i segni della presenza in sensibile quantità di un qualche acido nella materia sospetta, basterà di stemprarla con dell'acqua stillata, e dopo averla divisa in parti, cimentare queste una ad una con lo azotato d'argento (1); — con l'acido solforico, ed il rame; — ovvero con l'acido istesso ed il solfato di ferro. *(Vedi Acido nitrico — e nitrati)* e coi sali baritici per constatare se il caso sia d'acido solforico libero. — Ciascuna di queste prove debbe condursi nei modi rigorosi d'analisi che già descrivemmo nei casi speciali (2).

(1) - (2) - Lo studioso non dimentichi che non gli acidi liberi cloroidrico e solforico, ma bensì cloruri e solfati fanno parte normale degli organismi animali; e quindi che lo azotato d'argento, ed il cloruro di bario

L' Acido ossalico — Acquisteremo certezza della presenza dell'acido ossalico, che è tra i venefici, trattando parte del liquido organico limpido per filtrazione, con dello acetato di piombo, quanto fa d'uopo a precipitarne completamente i materiali organici, non che l'acido ossalico. — Si filtra, si lava il prodotto, si stempra in un poco d'acqua, e vi si fa passare una corrente di idrogeno solforato. — Il piombo è trasformato in solfuro, e l'acido ossalico posto in libertà si discioglie, e per filtrazione si separa.

Ora, se neutralizzato il liquido con un poco d'ammoniaca, vi produca poscia un precipitato bianco un sale solubile di calcio, o di bario, *(cloruri)* ed il precipitato sia insolubile nell'acido acetico, solubile nell'acido cloroidrico, o azotico, quel precipitato è ossalato — e potrassi ulteriormente constatarne la natura nei modi che già descrivemmo. *(Vedi pag. 1286).*

L'Acido prussico — Fra gli acidi liberi può trovarsi ancora (comecchè in esiguissima quantità) *l'Acido prussico*. Quest' acido si manifesta pel suo caratteristico odore; ed oltre a ciò si trovano i segni della sua presenza, nel primo prodotto molto volatile di una ben condotta distillazione. — Nondimeno, possono anco senza di questa aversi le prove della sua presenza con l'uno o l'altro degli esperimenti seguenti.

1° — Si ponga dentro un crogiuolo di porcellana alcun poco della materia sospetta, e vi si aggiungano alquante goccie d'acido solforico concentrato. Si agita il misto e si copre il crogiuolo con la parte concava di un vetro da orologio, inumidito con qualche goccia di azotato d'argento. — Ora, può darsi che tal superficie si macchi in bianco per la formazione di un poco di cianuro d'argento, la verace natura del quale dovrà per altri modi accertarsi. *(Vedi Cianogeno e segnat: pag: 798).*

2° — Si prepara un miscuglio della sostanza organica, e di 8 o 10 goccie d'acido solforico, nel modo che già

sempre producono un precipitato più o meno abbondante con le soluzioni dei ricordati prodotti. — Ella è questione tossicologica soltanto, la *innormale acidità* di tali prodotti, e la quantita che può ottenersi dei precipitati surriferiti.

dicemmo, ed il crogiuolo si copre con un vetro da orologio inumidito con una goccia di soluzione di potassa. — Se acido cianoidrico svolgasi dalla mistura organica, la potassa ne sarebbe convertita in cianuro. Ora, distemperando il poco liquido del vetro, successivamente in una soluzione di un sale ferroso, poi di un sale ferrico, e promiscuandovi un poco d'acido cloroidrico, formeransi dei fiocchi non punto dubitabili di azzurro di Prussia, dipendentemente dal cianuro che si era formato.

3° — Procedendo all'intutto come dicemmo, coprirassi il crogiuolo con un vetro da orologio inumidito con solfidrato d'ammonio, e dopo di averlo tenuto esposto ai sorgenti vapori per 8 o 10 minuti, trarrassi e vi si aggiungerà una goccia d'ammoniaca, ed a moderatissima temperatura verrà ridotto il misto a secchezza. Sopra quanto per avventura rimanga da tale evaporazione, cospargerassi pochissimo acido cloroidrico, e del percloruro di ferro. Nel caso affermativo dell'acido prussico, il colore come di sangue che subito si manifesta, è una irrefragabile prova della sua presenza tra le sostanze sospette.

B — I Metalli venefici

Se la materia subbietto del nostro esame è liquida, puossi direttamente assoggettare alle prove di che diremo; — Se per converso sia solida, o poltigliosa, ridurrassi in parti minute e si distemprerà in una certa quantità d'acqua che basti a farne una mescolanza assai liquida, e tale essendo, vi si uniranno da 10 a 20 parti per 100 d'acido cloroidrico puro, ed il misto farassi bollire fintantochè la materia sia disgregata, ed il liquido possa aversi bastantemente limpido per filtrazione.

Una parte di cosiffatto liquido limpido riscalderassi a contatto di una lamina forbitissima di rame, ovvero con un pezzo di tessuto di tal metallo, e dopo 10 minuti di tale cimento, si trarrà fuora del bagno. — Se la soluzione avesse contenuto dello arsenico, del mercurio o dello antimonio, il rame sarebbe coperto da uno strato nerastro. Se ne lavi la superficie con dell'acqua fredda, si asciughi molto cautamente (ma perfettamente) in appresso, e si introduca dentro un tubicino di vetro

chiuso da una parte, e si riscaldi ad una fiammella tenendo il tubo istesso orizzontalmente. Conviene mantenere freddo il tramite vuoto di questo tubetto, ed anco *in parte* tenerne chiuso l'orifizio applicandovi un dito. — Se del mercurio si fosse depositato sopra la laminetta di rame, vedrebbesi condensato in minutissime goccioline sulla parte fredda del tubo, o questi globulini metallici formerebbersi, soffregando alcun poco con una bacchetta di vetro la interna superficie cinerea del tubo.

Se invece la materia venefica fosse lo arsenico, questo vaporandosi pel riscaldamento del rame, ed in parte assorbendo l'ossigeno, formerebbe una velatura bianca d'acido arsenioso nella parte fredda del tubo; ovvero vi si stratificherebbe grigio e specchiante, se la sua quantità relativamente fosse notabile.

La lente può farci scorgere la forma ottaedrica caratteristica dello arsenico cristallizzato per sublimazione.

E quanto allo *Antimonio*, esso pure si volatilizza dal rame sul quale per avventura fosse depositato; ma a tale effetto occorre una molto più alta temperatura, e questo ancora si vede, che il vapore bianco che tal metalloido forma assorbendo l'ossigeno, sta condensato molto vicinamente al rame dal quale venne rimosso.

Del resto, queste indicazioni, comecchè significantissime, non debbono bastare allo esperto per affermare l'accusa in questione di veneficio; ma debbono servire a guidarlo per tutte quelle ulteriori e definitive prove, alle quali più direttamente potrà assoggettare la materia che venne affidata alle sue ricerche. *(Vedi Arsenico, Antimonio, Mercurio).*

Finalmente, avrassi contezza della presenza del piombo o del rame, facendo passare a traverso una parte del liquido limpido ed acido, una corrente di idrogeno solforato. — Si scalda il misto, e se non si vede formarsi un precipitato, si diluisce in appresso, ed in parte si neutralizza con l'ammoniaca. — Ora, può darsi che un precipitato nero si formi, e quando ciò avvenga, quel precipitato si deve lavare, e quindi disciogliere con poche goccie d'acqua regia. Diluirassi la nuova soluzione, e con l'ammoniaca avrassi lo indizio del rame; — con l'acido sol-

forico quello del piombo. — Ed anco in tali contingenze, se sieno indicative dell'uno o dell'altro metallo, lo esperto non starà contento solamente per esse, ma ne farà subbietto di più speciali e decisive confermazioni. *(Vedi Piombo, Rame etc:).*

C — Gli Alcaloidi

Quando non siasi verificata alcuna delle reazioni proprie degli acidi, o dei composti metallici sovraindicati, la ricerca debbesi instituire per gli alcaloidi, e tra questi più specialmente per la morfina, o i preparati dell'oppio, e la stricnina.

Stricnina. — La sostanza sospetta già distemprata nell'acqua contenente circa 10 per % d'acido cloroidrico, filtrerassi, e si evaporerà a bagno-maria fino a secchezza. Il residuo acido debbesi trattare con alcool fino allo esaurimento di quanto vi sia di solubile; filtrasi il liquido, e si evapora pur esso a bagno-maria fino a secchezza. Il residuo debbesi distemperare nell'acqua, e filtrare, quindi si introdurrà in un recipiente di vetro lungo ed a turacciolo smerigliato, ed ivi renderassi alcalino con l'ammoniaca; — poi vi si verserà del cloroformio, e si agiterà con esso vivamente, lasciando infine che pel riposo il cloroformio si separi. Questo solvente contiene la stricnina quando sia il caso di tale alcaloide. — Pertanto, dovrassi separare dal liquido acquoso mediante una pipetta, ovvero mediante un imbuto di vetro a chiavetta, ponendo molta cura affinchè niuna parte del liquido acquoso vada promiscuata con esso. Il cloroformio dovrassi evaporare a mite temperatura di bagno-maria, ed il residuo si cospargerà di pochissimo acido solforico concentrato, e manterrassi al calore del bagno-maria per alquante ore (1). La materia residua debbesi trattare con l'acqua; si filtra la soluzione, vi si aggiunge un eccesso d'ammoniaca, si filtra anco una volta, e si agita

(1) È indispensabile che l'acido solforico sia scevro affatto di composti nitrosi. Se ne può avere indizio trattandolo con un poco di solfato ferroso in polvere. Questo sale rosseggia se l'acido contiene dei prodotti azotosi (*Vedi Acido solforico*).

di bel nuovo come dicemmo con del cloroformio; - il quale dopo il riposo, novellamente si separa, e se ne evapora una piccola quantità dentro un vetro da orologio, irrorando poi d'acido solforico il residuo, e di bel nuovo scaldandolo per vedere se il misto si annerisca, o diventi bruno. In questo caso, può ritenersi che la stricnina non è ancora bastantemente purificata; e quindi fa d'uopo evaporare a secchezza la soluzione cloroformica, aggiungere al residuo alcun poco d'acido solforico concentrato, e lasciarvelo a contatto per 2 o 3 ore.

Dopo di che distemprerassi nell'acqua, si neutralizzerà con l'ammoniaca il liquido filtrato, e per la terza volta si tratterà col cloroformio nel modo di che sopra dicemmo. — Siffatte operazioni hanno per scopo la perfetta purificazione della stricnina, la quale è condizione indispensabile perchè possano constatarsi le speciali sue reazioni. — Ottenuta in tal guisa una soluzione di pura stricnina nel cloroformio, farassi goccia su goccia evaporare dentro una capsuletta di porcellana, fintantochè un qualche residuo manifestamente si vegga. Allora si farà cadere una goccia o meno d'acido solforico su questa poca materia residuale, ed un'altra goccia porrassi d'appresso, e tra l'una e l'altra si disporrà un minuto frammento di cromato rosso potassico, per guisa che con una bacchetta promiscuandolo si disciolga nell'acido solforico tanto che se ne tinga. Ora, passando con una bacchetta di vetro bagnata di questo acido a traverso la soluzione solforica della stricnina, se veramente l'alcaloide quesìto è quel desso, una colorazione purpurea molto bella e decisa manifesterassi lungo la linea di quel contatto.

Se possa l'operatore disporre di una certa quantità di materia, potrà assoggettarla ancora ad altre prove, tra le quali è pur significantissima quella del suo colorarsi similmente in azzurro purpureo, pel contatto dell'acido solforico anticipatamente commisto con una piccolissima quantità di biossido di manganese amorfo. Del resto, queste reazioni sono importantissime, e tanto efficaci che un operatore bene accurato può giungere a dimostrare la presenza della stricnina, tuttochè residuata nella quantità di $^{1}/_{500000}$ di grammo.

I materiali dell' Oppio

L' Acido meconico e la Morfina

La constatazione di un preparato dell'oppio in argomento tossicologico, può fondarsi sopra la presenza provata dell' acido meconico, e della morfina, essendochè tali prodotti si trovino uniti in tutti i composti che abbiano l'oppio per base. — Bene è vero che il veneficio potrebbe essere perpetrato per la sola morfina, o per un sale di questo alcaloide. — Sono proprj dell' acido meconico (che è precipuo materiale dell'oppio) alcuni caratteri veramente significanti; — ed è perciò che in una ricerca tossicologica mirasi appunto a constatare la sua presenza.

A tale effetto si scalda la materia sospetta liquida o distemprata nell'acqua, con una piccola quantità d'acido acetico, si filtra, e si concentra se sia necessario, quindi si aggiunge al liquido un eccesso di acetato di piombo, tanto che cessi di formarsi un precipitato. Filtrasi il misto, ed il precipitato così raccolto si sottopone alle ricerche proprie per l' acido meconico, riservando la soluzione filtrata alla constatazione della morfina.

Il precipitato è un prodotto molto complesso, e contiene il *Meconato di piombo*, se ne sia il caso. Si lava con dell' acqua stillata, quindi si stempra con nuova e poca acqua dentro un tubo da saggi, e vi si fa passare una corrente di idrogeno solforato; si filtra, ed il liquido si scalda così da dissipare lo eccesso del gas solfureo; quindi vi si fa cadere una goccia di una soluzione neutra di percloruro di ferro. Per questa aggiunta, se il liquido contenga alcuna traccia d' acido meconico, produrrassi una colorazione in rosso sanguigno. Tal colore non si dilegua pel riscaldamento, nè per l' aggiunta del bicloruro di mercurio, ma bensì per effetto dell' acido cloroidrico. Siffatti caratteri sono differenziali tra il meconato, e l'acetato ed il solfocianato di ferro (1).

(1) Infatti, il Solfocianuro di ferro ha color rosso di sangue. Vedi lo effetto del solfocianuro potassico sui sali ferrici.

La Morfina. — La soluzione dalla quale venne distratto l' acido meconico nel modo che descrivemmo, debbesi ridurre a poco volume a calore di bagno-maria; poi vi si aggiunga un'eccesso di carbonato potassico, e se ne prosegue la evaporazione fino a secchezza. In questo residuo si trova l'alcaloide isolato, e vuolsi trattare con alcool tanto che tutto lo sciolga. — La soluzione debbesi pur essa evaporare a secchezza, e lo alcaloide depurare per nuove soluzioni e precipitazioni, fintantochè lo esperto possa ritenere di averla pura per quelle prove che caratterizzano la sua speciale natura. — Tali sono:

1° - Il colorarsi in rosso di sangue pel contatto dell'acido azotico concentrato (*non è esclusiva).*

2° - Il colorarsi cupamente in azzurro pel contatto di una soluzione neutra di percloruro di ferro *(caratteristica).*

3° - Il decomporre immantinente la soluzione acquosa dell'acido jodico, liberandone lo jodio, il quale può rendersi manifestissimo pel solo contatto della colla d'amido, o della carta preparata con essa. — Siffatto fenomeno può ancora verificarsi cioè, che aggiungendo un poco d'ammoniaca al liquido già colorito in giallo rossigno per l'jodio libero, il colore diventi più cupo. — Ed anco la carta amidata intrisa nel liquido colorito, prima dell' aggiunta dell' ammoniaca, assume dopo di quella un colore purpureo, purchè non sia esiguissima la quantità della morfina che è subbietto della esperienza.

Del resto, possono aversi patentissimi i segni di questa scomposizione operando nel modo seguente. — Pongasi in un tubetto un poco d' acqua, e qualche goccia di solfuro di carbonio, quindi dell' acido jodico, e si agiti. — Il solfuro non dovrà colorirsi. — Se allora si aggiunga una minuscola quantità di morfina o di un sale morfinico, e si agiti, il solfuro colorirassi in vago amatista, siccome suole per l' jodio.

Gli Alcaloidi

Generalità — e Specialità

Nello interesse di una ricerca semplicemente analitica, noi potremmo classificare gli alcaloidi in certi gruppi distinti, dipendentemente dalla volatilità o dalla precipitabilità loro, per opera di alcuni reagenti generali, come la potassa, o la soda o i carbonati corrispondenti. — Per esempio:

Sono volatili { La Nicotina — (Tabacco
La Conicina — Cicuta etc.)

Sono fissi o non passano alla distillazione mediante l'acqua gli altri alcaloidi. — E rispetto all' azione esercitata sopra le loro soluzioni saline, possono gli alcaloidi classificarsi in 3 gruppi, cioè:

1° - { K O H, Na OH	Precipita e ridiscioglie	Morfina	= $C^{17} H^{19} Az O^3$
	Precipita e non scioglie	Narcotina	= Stricnina
		Chinina	= Veratrina
		Cinconina	= Brucina
2° - { Na H CO^3	Precipita.	Narcotina	= $C^{20} H^{23} Az O^7$
		Chinina	= $C^{20} H^{24} Az^2 O^2$
		Cinconina	= $C^{20} H^{24} Az^2 O$
3° - { Na H CO^3	Non precipita	Stricnina	= $C^{21} H^{22} Az^2 O^2$
		Veratrina	= $C^{32} H^{52} Az^2 O^8$
		Brucina	= $C^{23} H^{26} Az^2 O^4$

Il carbonato sodico neutro li precipita tutti.

E in riguardo ad una ricerca tossicologica, può lo studioso farsi a constatare i seguenti caratteri differenziali degli alcaloidi venefici.

Nicotina. . . { Oleosa — solubile nell'etere, nell'alcool e nell' acqua
Arrossa la carta di curcuma decisamente
Distilla con l'acqua — I suoi sali non sono volatili

e

Reagenti. . { Cloruro d'oro precipita in giallo-rossastro
Soluzione di Jodio la precipita in rosso
Acido tannico le a infus: di noci di galla in bianco

Carattere distintivo è la sua volatilità. — Se sia accompagnata da dell'ammoniaca, l'acido ossalico può servire a separarnela. — Infatti:

L'Ossalato d' ammoniaca è insolubile	nell'alcool
L'Ossalato di nicotina è solubile	

Coniina ..	Oleosa — simile alla Nicotina — odore di topi	
	Solubile in alcool — etere, e poco nell'acqua	
	Soluzione acquosa scaldata si intorbida	
	Sali insolubili nell'etere — Solfato è solubile	
e		
Reagenti. .	Cloruro d'oro — Jodio	come la Nicotina
	Cloruro di platino	
	Acido tannico — Precipitato bianco	

Caratteri distintivi, odore, volatilità, e rispetto alla nicotina, questo è valevole, cioè che la soluzione acquosa pel riscaldamento si intorbida. — Non così quella di nicotina. Inoltre, l' *Acqua di cloro* intorbida in bianco la soluzione di coniina, non quella di nicotina. — Dall'ammoniaca è separabile mediante l'acido ossalico, come la nicotina. (*Vedi).*

Morfina. . .	Solubile nell'alcool — e negli alcali
	Solubile nell'alcool amilico — nell'ammoniaca
	Quasi insolubile nell' etere — solubile nell' acido acetico
e	
Reagenti. .	Acido azotico — colorazione rossa
	Acido jodico — Jodio libero — Caratteristico
	Perclor: di ferro — colorazione azzurra

Nessuno altro alcaloide decompone l'acido jodico per sùbito contatto come fa la morfina. *(Caratteristico).*

Narcotina .	Solubile nell'alcool — *Solubile nell'Etere*
	Insolubile nell'acido acetico diluito
e	
Reagenti. .	Acido solforico concentrato a freddo scioglie
	Soluzione solforica, e acido azotico, colore rosso sangue
	Acqua di cloro e sali, colore giallo-verdastro

È caratteristica la reazione solforico-azotica. — Se aggiungasi al liquido clorifero giallo-verdastro, un poco d'ammonlaca, colorirassi fortemente in rosso-giallognolo.

Stricnina .	Solubile aell'etere — nell'alcool vinico, e amilico Quasi insolnbile nell'acqua — L'acqua è amarissima. Cristallizzabile in prismi o ottaedri
e	
Reagenti. .	Bicromato potassico, precipitato giallo, cristallizzato Acqna di cloro, precipitato bianco Solnzione solforica e cromato potassico, colore violetto

Vedi del resto le reazioni delle quali precedentemente dicemmo. — Caratteristiche, quelle dell' acido solforico e del cromato; del biossido di manganese, e del biossido di piombo. — La presenza della morfina nuoce alla nettezza della reazione. — Ma può separarsi anticipatamente la morfina, agitando le soluzioni alcaline miste con l'etere, il quale scioglie la stricnina, non la morfina.

Brucina. . .	Cristallizzezione stellata — Solnbile nell'acqua calda Solnbile aell'alcool viaico, e amilico Pochissimo solabile aell'etere
e	
Reagenti. .	Acido azotico — colorazione rossa di sangue Acqua di cloro in soluzioai saline, colorazioae rossa

Caratteristica è la colorazione rossa prodotta dall'acido azotico, volgente al giallo pel riscaldamento.

Se al liquido giallastro, si aggiunga un poco di cloruro stagnoso, o di solfidrato ammonico, il color giallo passa incontanente al violetto.

Veratrina.	Polvere bianco-verdastra, cristallina, fusibile Quasi affatto insolubile nell'acqua, poco aell'etere Solubile nell'alcool viuico, e amilico
e	
Reagenti. .	Acido solforico colora in rosso, iadi ia violetto Acido azotico non colorisce, se è paro

È caratteristico della veratrina, l'essere potentemente starnutatoria. — La soluzione rossa solforica non è modificata sensibilmente dal biossido di manganese.

Atropina. .	Cristallizzabile ia prismi setacei, biaachi, fusibili Solventi; l'acqaa poco, bene l'alcool e l'etere Salificabile — I sali solubilissimi
e	
Reagenti. .	Acido solforico coacentrato, bicromato potassico ed Atropina — odore di maadorle amare

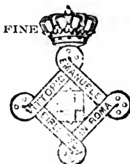
Si scioglie un granulo di bicromato nell'acido solforico, dentro un vetrino da orologio; e quindi vi si introduce dell'atropina, ed una qualche goccia d'acqua. Svolgerassene odore di ulmaria, ovvero secondo altri, di mandorle amare.

Digitalina	Polverulenta-giallastra — non alcaloidica Poco solubile nell'acqua — Solubilissima nell'alcool Pochissimo solubile nell'etere
e Reagenti. .	Gli Acidi precipitano la sua soluzione acquosa Gli Alcali la sciolgono facilmente

Reazione caratteristica è la seguente. — Sciolgasi una piccolissima quantità di digitalina nell'acido solforico concentrato, operando dentro un vetro da orologio, e si tocchi la soluzione (pure agitandola) con una bacchetta di vetro bagnata con un poco di acqua di bromo. Svilupperassi una colorazione rosso violacea che ricorda quella dei fiori della digitale purpurea. — Questa reazione è caratteristica, ed estremamente sensibile, ma giova meglio per ottenerla adoperare allo effetto meno digitalina, e più d'acido solforico a proporzione. — Ancora nuoce allo intento una quantità eccedente d'acqua di bromo.

Consulterà lo studioso o il perito per gli altri assai più rari alcaloidi, gli speciali trattati di chimica tossicologica.

FINE



INDICE GENERALE

A

B

C

D

E

F

G

H — I

J

L

M

N

O

P

R

S

T

U

V

W

Z



